

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 28 日(28.02.2013)

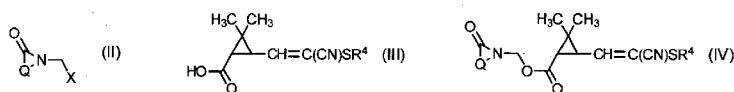


(10) 国際公開番号
WO 2013/027853 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 233/74 (2006.01) *C07D 249/12* (2006.01)
C07D 207/452 (2006.01) *A01N 53/04* (2006.01)
C07D 209/49 (2006.01) *A01P 7/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/071748
- (22) 国際出願日: 2012 年 8 月 22 日(22.08.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-182316 2011 年 8 月 24 日(24.08.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田淵 学典 (TABUCHI, Takanori) [JP/JP]; 〒6658555 兵庫県宝塚市高司四丁目 2 番 1 号住友化学株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 中山 亨, 外 (NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番
- 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ESTER PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: エステルの製造法



(57) Abstract: Provided is an ester production method for producing an ester that is represented by formula (IV) and that has a superior pest control effect, said production method being characterized by reacting a heterocyclic compound represented by formula (II) with a carboxylic acid represented by formula (III).

(57) 要約: 式 (I I) で示されるヘテロ環化合物と、式 (I I I) で示されるカルボン酸とを反応させることを特徴とする、優れた有害生物防除効力を有する式 (I V) で示されるエステルの製造法を提供する。



WO 2013/027853 A1

明 細 書

エステル製造法

技術分野

5 本発明は、エステル製造法に関する。

背景技術

従来、有害生物の防除を目的として、様々な化合物が検討されており、該化合物を実用に供するために、該化合物を製造し得る製造法の開発も進められている。

10 例えば、特開昭60-16962号公報には、有害生物防除活性を有するある種のエステルが開示されている。

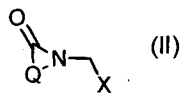
発明の開示

15 本発明は、優れた有害生物防除効力を有する新規エステルの、効率のよい製造法を提供することを課題とする。

本発明者は、検討を重ねた結果、優れた有害生物防除効力を有する下記式（I V）で示されるエステルの効率のよい製造法を見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、以下の発明に係るものである。

20 [1] 式（I I）



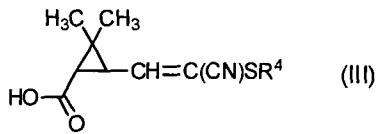
〔式中、Qは $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかを表し（ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、
25 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN原子との結合位置を表す。）、

Xはハロゲン原子または $\text{R}^3-\text{SO}_2-\text{O}$ 基を表す（ここで R^3 は、メチル基、フェ

ニル基または4-メチルフェニル基を表す。)]

で示されるヘテロ環化合物と、

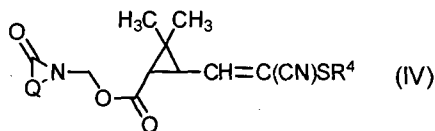
式 (I I I)



- 5 [式中、 R^4 はC 1-C 5 鎖式炭化水素基を表すか、或いは、
C 1-C 5 鎖式炭化水素基、C 1-C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフル
オロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換され
ていてもよいフェニル基を表す。]

で示されるカルボン酸とを反応させることを特徴とする

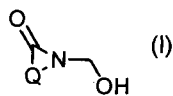
- 10 式 (I V)



[式中、Qおよび R^4 は前記と同じ意味を表す。]

で示されるエステル製造法。

[2] 式 (I)



- 15

[式中、Qは $NR^1-CH_2-C^*(=O)$ 、 $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ または $NR^1-CH_2-C^*(=O)-N^*$ のいずれかを表す (ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-
プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、
 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN
原子との結合位置を表す。)]

- 20

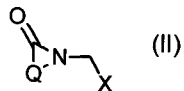
で示されるヘテロ環メタノールを、

ハロゲン化剤または式 (X)

$R^3 SO_2 C I$

〔式中、 R^3 はメチル基、フェニル基または4-メチルフェニル基を表す。〕

で示される化合物と反応させることにより得られる式 (I I)



〔式中、Qは前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子または $R^3 SO_2 O$ 基を

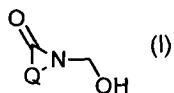
5 表す

(ここで R^3 は前記と同じ意味を表す。)。〕

で示されるヘテロ環化合物を用いる〔1〕に記載のエステルの製造法。

〔3〕 ハロゲン化剤として、塩化チオニルを用いて得られる式 (I I) で示されるヘテロ環化合物を用いる〔2〕に記載のエステルの製造法。

10 〔4〕 式 (I)



〔式中、Qは $NR^1-CH_2-C^*(=O)$ 、 $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ または $NR^1-CR^2=N^*$ のいずれかを表す (ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、
15 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN原子との結合位置を表す。)。〕

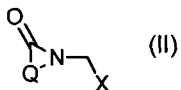
で示されるヘテロ環メタノールを、

ハロゲン化剤または式 (X)



20 〔式中、 R^3 はメチル基、フェニル基または4-メチルフェニル基を表す。〕

で示される化合物と反応させることを特徴とする式 (I I)



〔式中、Qは前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子または $R^3 SO_2 O$ 基を表す

25 (ここで R^3 は前記と同じ意味を表す。)。〕

で示されるヘテロ環化合物の製造法。

[5] 式(I)で示されるヘテロ環メタノールを、ハロゲン化剤と反応させることを特徴とする[4]に記載のヘテロ環化合物の製造法。

[6] ハロゲン化剤が塩化チオニルである[4]または[5]に記載のヘテロ環化合物の製造法。

[7] Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ である[1]～[3]いずれかに記載のエステルの製造法。

[8] Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ である[4]～[6]いずれかに記載のヘテロ環化合物の製造法。

10

発明の効果

本発明により、優れた有害生物防除効力を有するエステルを効率よく製造することができる。

15 発明を実施するための形態

本明細書の記載において用いられる置換基について、例を挙げて以下に説明する。

ハロゲン原子とは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨ素原子を意味する。

$\text{R}^3\text{SO}_2\text{O}$ 基としては、メタンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基およびp-トルエンスルホニルオキシ基が挙げられる。

20

C1-C5鎖式炭化水素基としては、C1-C5アルキル基、C3-C4アルケニル基及びC3-C4アルキニル基が挙げられる。

C1-C5アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基及びペンチル基が挙げられ、

25

C3-C4アルケニル基としては、例えば2-プロペニル基が挙げられ、

C3-C4アルキニル基としては、例えばプロパルギル基が挙げられる。

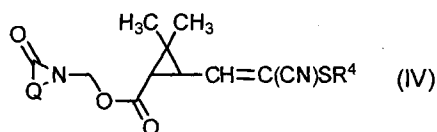
C1-C5アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキ

シ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基及びペンチルオキシ基が挙げられる。

- C 1－C 5 鎖式炭化水素基、C 1－C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基としては、例えばフェニル基、2，4－ジクロロフェニル基、2－クロロ－4－トリフルオロメチルフェニル基、4－クロロフェニル基、4－エトキシフェニル基、4－*t*－ブチルフェニル基、4－トリフルオロメチルフェニル基、4－フルオロフェニル基及び4－トリフルオロメトキシフェニル基が挙げられる。

- 10 次に、本発明の製造法について説明する。

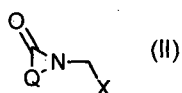
式 (I V)



[式中、QおよびR⁴は前記と同じ意味を表す。]

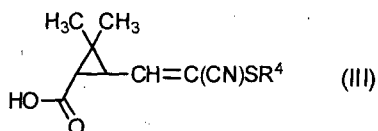
- 15 で示されるエステル（以下、エステル (I V) と記す。）の製造法について説明する。

エステル (I V) は、式 (I I)



[式中、QおよびXは前記と同じ意味を表す。]

- 20 で示されるヘテロ環化合物（以下、ヘテロ環化合物 (I I) と記す。）と、
式 (I I I)



[式中、R⁴は前記と同じ意味を表す。]

で示されるカルボン酸（以下、カルボン酸（I I I）と記す。）とを反応させることにより製造することができる。

該反応に用いられるヘテロ環化合物（I I）の量は、カルボン酸（I I I）1モルに対して、通常0.5～10モル、好ましくは1～3モルである。

5 該反応は、溶媒の存在下または非存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、t-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチル等のエステル、アセトニトリル及びプロピオニトリル等のニトリル、アセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン等のケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等の酸アミド、ジメチルスルホキシド及びスルホラン等の含硫黄溶媒、及びこれらの混合溶媒が挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素、エステル及び酸アミドであり、特に好ましくは芳香族炭化水素である。

10

15

該反応に用いられる溶媒の量は、カルボン酸（I I I）1重量部に対して、通常0.1～100重量部、好ましくは0.5～10重量部、特に好ましくは1～3重量部である。

20

該反応は、通常塩基の存在下で行われる。

該反応に用いられる塩基としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン及びN,N-ジメチルアニリン等の有機塩基が挙げられる。

25

該反応に用いられる塩基の量は、カルボン酸（I I I）1モルに対して、通常

0. 5～10モル、好ましくは1～3モルである。

該反応の反応時間は、通常、5分間～72時間の範囲であるが、30分間～12時間が好ましい。

該反応の反応温度は、通常、 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ （但し、使用する溶媒の沸点が
5 200°C 未満の場合には、 $-20^{\circ}\text{C}\sim$ 溶媒の沸点）であり、好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ （但し、使用する溶媒の沸点が 150°C 未満の場合には、 $-10^{\circ}\text{C}\sim$ 溶媒の沸点）、特に好ましくは $0\sim 120^{\circ}\text{C}$ （但し、使用する溶媒の沸点が 120°C 未満の場合には、 $0^{\circ}\text{C}\sim$ 溶媒の沸点）である。

該反応の進行追跡には、高速液体クロマトグラフィー等の通常の分析手段を用
10 いることができる。該反応の進行を確認した後、反応混合物と水とを混合し、有機溶媒で抽出することができる。

該抽出工程に用いられる有機溶媒としては、例えば水と自由に混ざり合わない有機溶媒が挙げられ、具体的には、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、
15 ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等のエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチル等のエステルが挙げられる。該有機溶媒としては、好ましくは芳香族炭化水素が挙げられる。

20 この様にして得られる有機層を、乾燥後、或いはそのまま減圧条件下濃縮することによりエステル(IV)を得ることができる。得られたエステル(IV)は、再結晶、クロマトグラフィー等により更に精製することもできる。

また、上記抽出工程において、抽出液中にカルボン酸(III)、ヘテロ環化合物(II)または塩基が残存している場合には、以下の攪拌工程を付した後、抽出を行なうことにより、エステル(IV)を高純度で得ることができる。
25

該抽出工程において、抽出液中に、カルボン酸(III)またはヘテロ環化合物(II)が残存している場合は、抽出液にアルカリ性水を加えて攪拌することによりこれらを除去することができる。

該攪拌工程に用いられるアルカリ性水とは、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウムまたはアンモニア等のアルカリ性化合物の水溶液が挙げられる。該アルカリ性水におけるアルカリ性化合物の濃度は、
 5 通常、0.1～40重量%（但し、各アルカリ性化合物の溶解度の範囲内）である。

該攪拌工程の攪拌温度は、通常-10～80℃、好ましくは0～40℃である。

該攪拌工程の攪拌時間は、通常5分～24時間、好ましくは10分間～5時間
 10 である。

一方、該抽出工程において、抽出液中に、塩基が残存している場合は、抽出液に酸性水を加えて攪拌することにより塩基を除去することができる。

該攪拌工程に用いられる該酸性水とは、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸またはクエン酸等の酸性化合物の水溶液が挙げられる。該酸性水における酸性化合物の濃度は、通常0.1～40重量%（但し、各酸性化合物の溶解度の範囲内）である。
 15

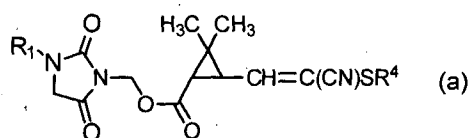
該攪拌工程の攪拌温度は、通常-10～80℃、好ましくは0～40℃である。

該攪拌工程の攪拌時間は、通常5分～5時間、好ましくは10分間～2時間である。

20 該反応により、エステル（IV）を簡便に高純度で得ることができる。

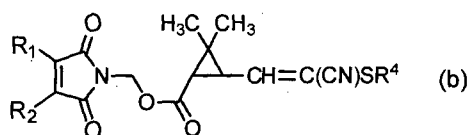
このようにして製造されるエステル（IV）としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

式（IV）において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物、即ち、式（a）



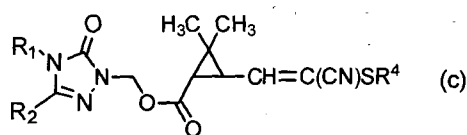
〔式中、 R^1 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

式 (I V) において、Q が $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物、即ち、式 (b)



[式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。] で示される化合物。

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ である化合物、即ち、式 (c)



5

[式中、 R^1 、 R^2 及び R^4 は前記と同じ意味を表す。] で示される化合物。

式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 10 式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基

- 15 に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

- 20 式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置であり、 R^4 が C 1-C 5 鎖式炭化水素基である化合物；
- 式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の

置換基との相対立体配置がシス配置である化合物；

式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がシス配置である化合物；

- 5 式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がシス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

- 式 (I V) において、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がシス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；
- 10

- 式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかであり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；
- 15

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかであり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 20 式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかであり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランスであり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

- 式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかであり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランスであり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；
- 25

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかであり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランスであり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置であり、 R^4 がC1-C5鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

10 式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置であり、 R^4 がC1-C5鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、 R^1 が2-プロピニル基であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、 R^1 が2-プロピニル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 5 式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、 R^1 が2-プロピニル基であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；

- 式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、 R^1 が2-プロピニル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；
- 10

- 式 (I V) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、 R^1 が2-プロピニル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置であり、 R^4 がC1-C5鎖式炭化水素基である化合物；
- 15

- 20 式 (I V) において、Qが $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 式 (I V) において、Qが $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；
- 25

式 (I V) において、Qが $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置が

E配置である化合物；

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置であり、 R^4 がC1-C5鎖式炭化水素基である化合物；

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物

- 式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合の相対配置がE配置である化合物；

式 (IV) において、Qが $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 がメチル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環1位の絶対立体配置がR配置であり、

シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置であり、 R^4 が C 1 - C 5 鎖式炭化水素基である化合物；

- 5 式 (IV) において、Q が $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 式 (IV) において、Q が $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

- 式 (IV) において、Q が $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

- 式 (IV) において、Q が $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

- 式 (IV) において、Q が $CR^1=CR^2-C^*(=O)$ であり、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置であり、 R^4 が C 1 - C 5 鎖式炭化水素基である化合物；

式 (IV) において、Q が $NR^1-CR^2=N^*$ であり、シクロプロパン環 1 位の置

換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置であり、 R^4 が C 1-C 5 鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、 R^1 が 2-プロピニル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、 R^1 が 2-プロピニル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ であり、 R^1 が 2-プロピニル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の

置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1 - \text{CR}^2 = \text{N}^*$ であり、 R^1 が 2-プロピニル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置である化合物；

式 (I V) において、Q が $\text{NR}^1 - \text{CR}^2 = \text{N}^*$ であり、 R^1 が 2-プロピニル基であり、 R^2 がメチル基であり、シクロプロパン環 1 位の絶対立体配置が R 配置であり、シクロプロパン環 1 位の置換基とシクロプロパン環 3 位の置換基との相対立体配置がトランス配置であり、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合の相対配置が E 配置であり、 R^4 が C 1 - C 5 鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が C 1 - C 5 鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が C 1 - C 5 アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が C 1 - C 4 鎖式炭化水素基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、エトキシ基、トリフルオロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 がフェニル基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が C 1 - C 4 アルキル基である化合物；

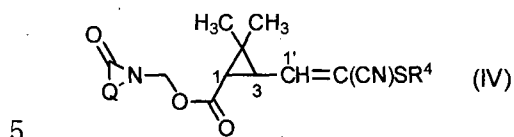
式 (I V) において、 R^4 が C 3 - C 4 アルケニル基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 が C 3 - C 4 アルキニル基である化合物；

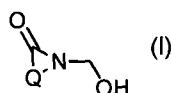
式 (I V) において、 R^4 がメチル基である化合物；

式 (I V) において、 R^4 がエチル基である化合物。

なお、エステル (IV) には、シクロプロパン環上の 1 位および 3 位に存在する 2 個の不斉炭素原子に由来する異性体、並びに、シクロプロパン環 3 位の置換基に存在する 1' 位の二重結合に由来する異性体が存在するが、本発明には、有害生物防除活性を有する各異性体および任意の比率の異性体混合物が含まれる。



ヘテロ環化合物 (II) は、式 (I)



〔式中、Qは前記と同じ意味を表す。〕で示されるヘテロ環メタノール（以下、ヘテロ環メタノール (I) と記す。）を、ハロゲン化剤または式 (X)



〔式中、 R^3 は前記と同じ意味を表す。〕

で示される化合物（以下、化合物 (X) と記す。）と反応させることにより製造することができる。

15 該反応に用いられるハロゲン化剤としては、例えば塩化チオニル及び臭化チオニル等のハロゲン化チオニル、三塩化リン、五塩化リン及びオキシ塩化リン等の含リン化合物が挙げられ、特に塩化チオニルが好ましい。

化合物 (X) としては、例えば塩化メタンスルホニル、塩化ベンゼンスルホニル及び塩化 p-トルエンスルホニル等のハロゲン化スルホニル化合物が挙げられる。

20 該反応に用いられるハロゲン化剤または化合物 (X) としては、好ましくはハロゲン化剤が挙げられ、より好ましくはハロゲン化チオニルが挙げられ、さらに好ましくは塩化チオニルが挙げられる。

25 該反応に用いられるハロゲン化剤または化合物 (X) の量は、ヘテロ環メタノール (I) 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 100 モル、好ましくは 0.7 ~ 10

モル、特に好ましくは1～3モルである。

該反応は、溶媒の存在下または非存在下で行われる。

該反応に用いられる溶媒としては、例えばヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、
5 ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン及びテトラヒドロフラン等のエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチル等のエステル、アセトニトリル及び
10 プロピオニトリル等のニトリル、アセトン、エチルメチルケトン及びイソブチルメチルケトン等のケトン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等の酸アミド、及びこれらの混合溶媒が挙げられ、好ましくは芳香族炭化水素及びエステルであり、特に好ましくは芳香族炭化水素である。

該反応に用いられる溶媒の量は、式(I)示されるヘテロ環メタノールに対して
15 0.1倍重量～100倍重量で、0.5倍重量～10倍重量が好ましく、特に1倍重量～3倍重量が好ましい。

該反応は、必要に応じて触媒の存在下で行うこともできる。該反応に用いられる触媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド及びN-メチルピロリドン等の酸アミド、塩化リチウム、臭化リチウム、
20 塩化マグネシウム、塩化亜鉛、塩化鉄(III)、四塩化チタン及び四塩化スズ等の金属ハロゲン化物、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンジクロリド及びトリフェニルホスフィンジブロミド等のリン化合物、トリメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等の四級アンモニウム
25 塩、塩化水素、臭化水素が挙げられる。

該反応に用いられる触媒の量は、ヘテロ環メタノール(1)1モルに対して、通常0.001～100モル%、好ましくは0.1～10モル%である。

該反応は、必要に応じて塩基の存在下で行うこともできる。該反応に用いられ

る塩基としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び炭酸カルシウム等の金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム及び炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン及びN, N-ジメチルアニリン等の有機塩基等が挙げられる。

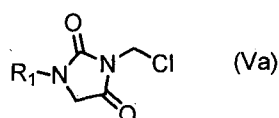
該反応に用いられる塩基の量は、ヘテロ環メタノール (I) 1モルに対して、通常0.1~100モルで、好ましくは0.5~10モル、特に好ましくは1~3モルである。

該反応の反応時間は、通常、5分間~72時間、好ましくは30分間~12時間である。

該反応の反応温度は、通常、-30~150℃（但し、使用する溶媒の沸点が150℃未満の場合には、-30℃~溶媒の沸点）であり、好ましくは-20~100℃（但し、使用する溶媒の沸点が100℃未満の場合には、-20℃~溶媒の沸点）、特に好ましくは-10~50℃（但し、使用する溶媒の沸点が50℃未満の場合には、-10℃~溶媒の沸点）である。

反応終了後は、反応混合物を減圧下に濃縮することでヘテロ環化合物 (II) を含む粗製物を得ることができる。該粗製物はそのままエステル (I-V) の製造原料として用いることもできる。

この様にして得られたヘテロ環化合物 (II) を含む粗製物は、複数の不純物を含有する場合があります、そのままカルボン酸 (III) との反応に用いると、不純物を多く含有するエステル (I-V) が得られる場合がある。特に、工業的生産においては、エステル (I-V) が高沸点の液状化合物である場合には、該エステル (I-V) の精製が困難となる場合が多いため、ヘテロ環化合物 (II) の純度向上が重要である。ここで式 (II) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、Xが塩素原子である化合物、即ち、式 (Va)



で示される化合物（以下、ヘテロ環化合物 (Va) と記す。）は以下に述べる方法

で後処理を行うことにより、問題となりうる不純物を除くことができ、カルボン酸（I I I）との反応で得られるエステル（I V）の純度を向上させることができる。

- 5 式（I I）において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ であり、Xが塩素原子である化合物、即ち、式（V a）で示される化合物の後処理について説明する。

この後処理は、反応混合物を水と攪拌する水洗処理を含むことにより達成される。

- 10 該後処理においては、ヘテロ環化合物（V a）を含む反応混合物をそのまま用いても良いが、塩化水素等の酸性ガス、或いは塩化チオニルまたはオキシ塩化リン等の水と激しく反応する物質を含む場合は、後処理の前に、これらの物質を減圧蒸留等により除去する方が好ましい。

- 15 該水洗処理には、通常、ヘテロ環化合物（V a）の合成反応に用いた溶媒を続けて用いることができるが、該溶媒を除去して、溶媒の非存在下で行うこともできる。また、該溶媒が水と均一に混ざり合う場合等には、一度溶媒を除去した後、別の溶媒に置き換えて行うことも可能である。

該水洗処理において、溶媒を使用する場合の溶媒としては、上記したヘテロ環メタノール（I）からヘテロ環化合物（V a）を合成する反応に用いられる溶媒が挙げられる。

- 20 別の溶媒に置き換える場合の溶媒としては、例えば水と自由に混ざり合わない有機溶媒が挙げられ、具体的には、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン及びヘプタン等の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン及びクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル及びt-ブチルメチルエーテル等のエーテル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル及び酢酸ブチル等のエステルが挙げられる。該溶媒としては、特に好ましくは芳香族炭化水素が挙げられる。
- 25

該水洗処理に用いられる水の量は、反応に用いたヘテロ環メタノール（I） 1

重量部に対して、通常0.1～100重量部、好ましくは0.5～10重量部、特に好ましくは1～3重量部である。

該水洗処理は、添加物の存在下で行うこともできる。

該水洗処理に用いられる添加物としては、例えば塩化アンモニウム、ギ酸、酢
5 酸等の酸性物質、塩化ナトリウム、臭化ナトリウム、硫酸ナトリウム及び硫酸マグネシウム等の中性物質が挙げられる。

添加物を使用する場合は、添加物の濃度は、水に対して、通常0.001～10重量%、好ましくは0.1～5重量%である。

該水洗処理は、通常、ガスクロマトグラフィーや高速液体クロマトグラフィー
10 等の分析手段を用いて、ヘテロ環化合物（I I）の純度（面積%）向上を確認しながら行うことができる。

該水洗処理において、攪拌時間は、通常5分間～24時間、好ましくは30分間～7時間である。

該水洗処理において、攪拌温度は、通常－20～80℃、好ましくは－10～
15 40℃である。

水洗処理後に得られる水層は、分液によって、ヘテロ環化合物（V a）を含む有機層から除去することができる。

また、該後処理において、例えば不溶性物質が存在する場合には、水洗処理に加えて、濾過またはデカンテーションを行うことにより、より多くの不純物を除
20 くことができる。これらは、通常、分液前に行なわれ、不溶性物質を除去した後に、分液を行うことができることから、分液が簡便となり、工業的生産においても好ましい。

該濾過においては、濾過し難い不溶性物質が存在する場合には、濾過助剤を用いて濾過することもできる。該濾過助剤としては、例えばシリカゲル、セライト
25 （登録商標）、珪藻土、パーライト、ゼオライト（登録商標）、ラヂオライト（登録商標）が挙げられる。

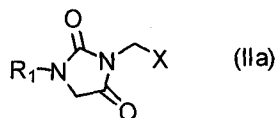
この様にして得られる精製されたヘテロ環化合物（V a）は、そのまま、或いは減圧条件下溶媒を留去することで、次工程（例えば、カルボン酸（I I I）と

の反応。)に用いることができる。

ヘテロ環化合物 (I I) としては、例えば以下の化合物が挙げられる。

式 (I I) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物、即ち、

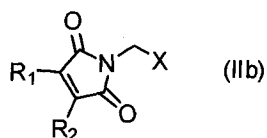
5 式 (I I a)



〔式中、 R^1 及びXは前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

式 (I I) において、Qが $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物、即ち、

式 (I I b)

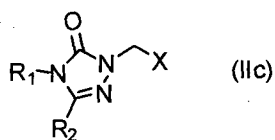


10

〔式中、 R^1 、 R^2 及びXは前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

式 (I I) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ である化合物、即ち、

式 (I I c)



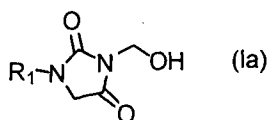
15

〔式中、 R^1 、 R^2 及びXは前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

ヘテロ環メタノール (I) としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

式 (I) において、Qが $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物は、即ち、

式 (I a)

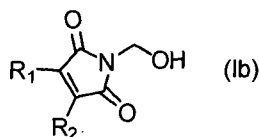


20

〔式中、 R^1 は前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

式 (I) において、Qが $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ である化合物、即ち、

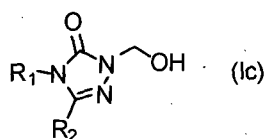
式 (I b)



〔式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

式 (I) において、 Q が $NR^1-CR^2=N^*$ である化合物、即ち、

5 式 (I c)



〔式中、 R^1 及び R^2 は前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物。

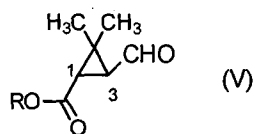
10 なお、ヘテロ環メタノール (I) は、市販品または特開平05-255271号公報、特開昭57-158765号公報、米国特許第3345379号明細書に記載の化合物であり、市販品を購入、または該公報および該特許に記載の方法で製造することができる。

次に、カルボン酸 (I I I) の製造について説明する。

15 なお、カルボン酸 (I I I) には、シクロプロパン環上の1位および3位に存在する2個の不斉炭素原子に由来する異性体、並びに、シクロプロパン環3位の置換基に存在する1'位の二重結合に由来する異性体が存在するが、本発明の製造法の原料には各異性体および任意の比率の異性体混合物が含まれる。

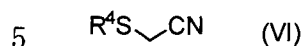
20 カルボン酸 (I I I) のうち、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がトランス配置である式 (I I I-1) で示されるカルボン酸は、例えば以下に示した方法で製造することができる。

即ち、式 (V)



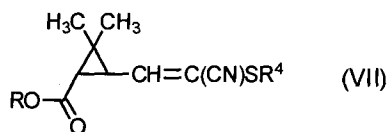
〔式中、RはC1－C5アルキル基を表す。〕で示されるカロナルデヒドエステルと、

式(VI)

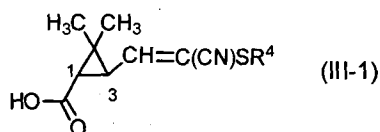


〔式中、 R^4 は前記と同じ意味を表す。〕で示されるニトリルとを、塩基の存在下に反応させることにより、

式(VII)



- 10 〔式中、R及び R^4 は前記と同じ意味を表す。〕で示される化合物を得、更に、塩基の存在下で加水分解反応させることにより、式(III-1)



- 15 〔式中、 R^4 は前記と同じ意味を表す。〕で示されるカルボン酸を製造することができる。

- 該反応は、通常、式(V)で示されるカロナルデヒドエステル1モルに対して、式(VI)で示されるニトリルを1.0～1.5モルの割合、塩基を1～10モルの割合で用い、0℃～100℃、好ましくは0℃から80℃で反応させることにより、式(VII)で示される化合物を製造することができる。該塩基としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコキシド、水素化ナトリウム等の金属水素化物が挙げられる。
- 20

該反応は、無溶媒または溶媒中で行うことができ、溶媒中で行う場合の溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、エタノール等のアルコール、テトラヒドロフラン等のエーテル、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド、ジメチル
5 スルホキシド等のスルホキシドが挙げられ、これらの溶媒2種以上を任意の比率に混合して用いることも可能である。

反応終了後は、反応混合物を水に加えた後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(VII)で示される化合物を得ることができる。

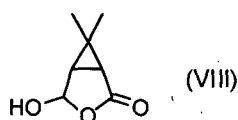
10 また、式(VII)で示される化合物を加水分解反応させる工程においては、通常、式(VII)で示される化合物1モルに対して、塩基を1~10モルの割合で用い、0℃~80℃、好ましくは0℃から30℃で溶媒中で反応させることにより、式(III)で示されるカルボン酸を製造することができる。該塩基としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸アルカリ金属塩、水素
15 化ナトリウム等のアルカリ金属化合物が挙げられる。該溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等のエーテル、メタノール等のアルコール、水及びこれらの混合物が挙げられる。

反応終了後は、反応液を酸性にした後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式(III)で示されるカルボン酸を
20 得ることができる。

式(V)で示されるカルボンアルデヒドエステルは、Tetrahedron 45, 3039-3052(1989)に記載の方法に準じて製造できる。

カルボン酸(III)のうち、シクロプロパン環1位の置換基とシクロプロパン環3位の置換基との相対立体配置がシス配置であり、R⁴がR⁵である式(III-2)で示されるカルボン酸は、例えば以下に示した方法で製造することができる。
25

即ち、式(VIII)



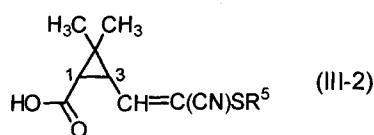
で示されるラクトール誘導体と、

式 (IX)



- 5 [式中、 R^5 はC 1－C 5鎖式炭化水素基、C 1－C 5アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基を表す。] で示されるニトリルとを、塩基の存在下に反応させることにより、

式 (III-2)



10 [式中、 R^5 は前記と同じ意味を表す。] で示されるカルボン酸を得ることができる。

- 15 該反応は、通常、式 (VIII) で示されるラクトール1モルに対して、式 (IX) で示されるニトリルを1.0～1.5モルの割合、塩基を1～10モルの割合で用い、0℃～100℃、好ましくは0℃から80℃で極性溶媒中で反応させることにより、式 (III-2) で示されるカルボン酸を製造することができる。
- 20 該塩基としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどの炭酸塩類、水素化ナトリウム等のアルカリ金属化合物が挙げられる。該極性溶媒としては、例えばN, N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド、ジメチルスルホキシド等のスルホキシドが挙げられる。

反応終了後は、反応液を酸性にした後、有機溶媒で抽出し、有機層を乾燥、濃縮する等の後処理操作を行うことにより、式 (III-2) で示されるカルボン酸を得ることができる。

- 25 エステル (IV) が効力を有する有害生物としては、例えば有害昆虫や有害ダ

二等の有害節足動物が挙げられ、具体的には以下のものが挙げられる。

- 半翅目害虫：ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*) 等のウンカ類、
- 5 ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、タイワンツマグロヨコバイ (*Nephotettix virescens*) 等のヨコバイ類、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) 等のアブラムシ類、アオクサカメムシ (*Nezara antennata*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavetus*)、オオトゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris lewisi*)、トゲシラホシカメムシ (*Eysarcoris parvus*)、
- 10 チャバネアオカメムシ (*Plautia stali*)、クサギカメムシ (*Halyomorpha mista*) 等のカメムシ類、オンシツコナジラミ (*Trialetrodes vaporariorum*)、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、シルバーリーフコナジラミ (*Bemisia argentifolii*) 等のコナジラミ類、アカマルカイガラムシ (*Aonidiella aurantii*)、サンホーゼカイガラムシ (*Comstockaspis perniciosus*)、シトラススノースケール (*Unaspis citri*)、ルビーロウムシ (*Ceroplastes rubens*)、イセリヤカイガラムシ (*Icerya purchasi*) 等のカイガラムシ類、グンバイムシ類、トコジラミ (*Cimex lectularius*) 等のトコジラミ類、キジラミ類等；

- 鱗翅目害虫：ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ワタノメイガ (*Notarcha derogata*)、ノシメマダラメイガ (*Plodia interpunctella*) 等のメイガ類、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、トリコプルシア属、ヘリオティス属、ヘリコベルパ属等のヤガ類、モンシロチョウ (*Pieris rapae*) 等のシロチョウ類、アドキソフィエス属、ナシヒメシンクイ (*Grapholita molesta*)、リンゴコカクモンハマキ
- 25 (*Adoxophyes orana fasciata*)、コドリंगा (*Cydia pomonella*) 等のハマキガ類、モモシンクイガ (*Carposina niponensis*) 等のシンクイガ類、リオネティア属等のハモグリガ類、リマントリア属、ユープロクティス属等のドクガ類、コナガ (*Plutella xylostella*) 等のスガ類、ワタアカミムシ (*Pectinophora gossypiella*)

- 等のキバガ類、アメリカシロヒトリ (*Hyphantria cunea*) 等のヒトリガ類、イガ (*Tinea translucens*)、コイガ (*Tineola bisselliella*) 等のヒロズコガ類等；
- 双翅目害虫：アカイエカ (*Culex pipiens pallens*)、コガタアカイエカ (*Culex tritaeniorhynchus*)、ネッタイエカ (*Culex quinquefasciatus*) 等のイエカ類、
- 5 ネットアイシマカ (*Aedes aegypti*)、ヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 等のエーデス属、(*Anopheles sinensis*)、(*Anopheles gambiae*) 等のアノフェレス属、ユスリカ類、イエバエ (*Musca domestica*)、オオイエバエ (*Muscina stabulans*) 等のイエバエ類、クロバエ類、ニクバエ類、ヒメイエバエ類、タネバエ (*Delia platura*)、タマネギバエ (*Delia antiqua*) 等のハナバエ類、ミバエ類、ショウジョウバエ類、オオキモンノミバエ (*Megaselia spiracularis*) 等のノミバエ類、
- 10 オオチョウバエ (*Clogmia albipunctata*) チョウバエ類、ブユ類、アブ類、サシバエ類、ハモグリバエ類等；
- 鞘翅目害虫：ウエスタンコーンルートワーム (*Diabrotica virgifera virgifera*)、
- 15 サザンコーンルートワーム (*Diabrotica undecimpunctata howardi*) 等のコーンルートワーム類、ドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、ヒメコガネ (*Anomala rufocuprea*) 等のコガネムシ類、メイズウィービル (*Sitophilus zeamais*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chienensis*) 等のゾウムシ類、チャイロコメノゴミムシダマシ (*Tenebrio molitor*)、
- 20 コクヌストモドキ (*Tribolium castaneum*) 等のゴミムシダマシ類、イネドロオイムシ (*Oulema oryzae*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ (*Phyllotreta striolata*)、コロラドハムシ (*Leptinotarsa decemlineata*) 等のハムシ類、ハラジロカツオブシムシ (*Dermestes maculatus*) 等のカツオブシムシ類、シバンムシ類、ニジュウヤホシテントウ (*Epilachna vigintioctopunctata*)
- 25 等のエピラクナ類、ヒラタキクイムシ類、ナガシנקイムシ類、ヒョウホンムシ類、カミキリムシ類、アオバアリガタハネカクシ (*Paederus fuscipes*) 等；
- ゴキブリ目害虫：チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*)、クロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)、ワモンゴキブリ (*Periplaneta americana*)、トビイ

ロゴキブリ (*Periplaneta brunnea*)、トウヨウゴキブリ (*Blatta orientalis*) 等；
アザミウマ目害虫：ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*)、ネギアザミウマ
(*Thrips tabaci*)、ミカンキイロアザミウマ (*Frankliniella occidentalis*)、ヒ
ラズハナアザミウマ (*Frankliniella intonsa*) 等；

- 5 膜翅目害虫：イエヒメアリ (*Monomorium pharaonis*)、クロヤマアリ (*Formica fusca japonica*)、ルリアリ (*Ochetellus glaber*)、アミメアリ (*Pristomyrmex pungens*)、
オオズアリ (*Pheidole noda*)、アルゼンチンアリ (*Linepithema humile*) 等のア
リ類、フタモンアシナガバチ (*Polistes chinensis antennalis*)、セグロアシナ
ガバチ (*Polistes jadwigae*)、キアシナガバチ (*Polistes rothneyi*) 等のアシナガ
10 バチ類、オオスズメバチ (*Vespa mandarinia japonica*)、キイロスズメバチ (*Vespa simillima*)、コガタスズメバチ (*Vespa analis insularis*)、モンズズメバチ (*Vespa crabro flavofasciata*)、ヒメスズメバチ (*Vespa ducalis*) 等のスズメバチ類、
アリガタバチ類、クマバチ、ベッコウバチ、ジガバチ、ドロバチ等；
直翅目害虫：ケラ類、バッタ類等；

15

隠翅目害虫：ネコノミ (*Ctenocephalides felis*)、イヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、ヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズミノミ (*Xenopsylla cheopis*) 等。

- シラミ目害虫：コロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*)、ケジラミ (*Phthirus pubis*)、ウシジラミ (*Haematopinus eurysternus*)、ヒツジジラミ (*Dalmalinia ovis*)
20 等；

- シロアリ目害虫：ヤマトシロアリ (*Reticulitermes speratus*)、イエシロアリ
(*Coptotermes formosanus*)、イースタンサブテラニアンターマイト
(*Reticulitermes flavipes*)、ウエスタンサブテラニアンターマイト
(*Reticulitermes hesperus*)、ダークサザンサブテラニアンターマイト
(*Reticulitermes virginicus*)、アリッドランドサブテラニアンターマイト
(*Reticulitermes tibialis*)、デザートサブテラニアンターマイト (*Heterotermes aureus*) 等のサブテラニアンターマイト類、アメリカカンザイシロアリ
25

- (*Incisitermes minor*) 等のドライウッドターマイト類、およびネバダダンプウッドターマイト (*Zootermopsis nevadensis*) 等のダンプウッドターマイト類等；
- ダニ目害虫：ナミハダニ (*Tetranychus urticae*)、カンザワハダニ (*Tetranychus kanzawai*)、ミカンハダニ (*Panonychus citri*)、リンゴハダニ (*Panonychus ulmi*)、
- 5 オリゴニカス属等のハダニ類、ミカンサビダニ (*Aculops pelekassi*)、リンゴサビダニ (*Aculus schlechtendali*) 等のフシダニ類、チャノホコリダニ (*Polyphagotarsonemus latus*) 等のホコリダニ類、ヒメハダニ類、ケナガハダニ類、フタトゲチマダニ (*Haemaphysalis longicornis*)、キチマダニ (*Haemaphysalis flava*)、アメリカンドッグチック (*Dermacentor variabilis*)、ヤマトマダニ (*Ixodes ovatus*)、
- 10 シュルツマダニ (*Ixodes persulcatus*)、ブラックレグドチック (*Ixodes scapularis*)、オウシマダニ (*Boophilus microplus*)、ローンスターチック (*Amblyomma americanum*)、クリイロコイタマダニ (*Rhipicephalus sanguineus*) 等のマダニ類、ケナガコナダニ (*Tyrophagus putrescentiae*) 等のコナダニ類、コナヒョウヒダニ (*Dermatophagoides farinae*)、ヤケヒョウヒダニ (*Dermatophagoides pteromyssus*) 等のヒョウヒダニ類、ホソツメダニ (*Cheyletus eruditus*)、クワガタツメダニ (*Cheyletus malaccensis*)、ミナミツメダニ (*Cheyletus moorei*) 等のツメダニ類、イエダニ (*Ornithonyssus bacoti*)、トリサシダニ (*Ornithonyssus sylvarum*)、ワクモ (*Dermanyssus gallinae*) 等のワクモ類、アオツツガムシ (*Leptotrombidium akamushi*) 等のツツガムシ類等；
- 15 クモ類：カバキコマチグモ、セアカゴケグモ、ジョロウグモ、ゴミグモ、コガネグモ、ナガコガネグモ、オニグモ、クサグモ、ウツキコモリグモ、イオウイロハシリグモ、ネコハエトリ、オオヒメグモ、シモフリイオグモ、ハエトリグモ、アシダカグモ等；
- 唇脚綱類：ゲジ (*Thereuonema hilgendorfi*)、トビズムカデ (*Scolopendra subspinipes*)、アオズムカデ、セスジアカムカデ、イッスンムカデ等のムカデ類
- 25 等；
- 倍脚綱類：ヤケヤスデ (*Oxidus gracilis*)、アカヤスデ (*Nedyopus tambanus*)、オビババヤスデ、キシヤヤスデ、ニクイロババヤスデ、ヒガシオビヤスデ等のヤ

スデ類等；

等脚目類：ホソワラジムシ、ワラジムシ等のワラジムシ類、オカダンゴムシ等のダンゴムシ類、フナムシ等のフナムシ類等；

腹足綱類：チャコウラナメクジ (*Limax marginatus*)、キイロコウラナメクジ (*Limax flavus*) 等。

エステル (I V) は、エステル (I V) を有効成分として含有する有害生物防除剤 (以下、本有害生物防除剤と記す。) とすることができる。

本有害生物防除剤はエステル (I V) そのものでもよいが、通常は下記のような製剤として使用する。その製剤としては、例えば油剤、乳剤、水和剤、フロアブル剤 (水中懸濁剤、水中乳濁剤等)、マイクロカプセル剤、粉剤、粒剤、錠剤、エアゾール剤、炭酸ガス製剤、加熱蒸散剤 (殺虫線香、電気殺虫マット、吸液芯型加熱蒸散殺虫剤等)、ピエゾ式殺虫製剤、加熱燻煙剤 (自己燃焼型燻煙剤、化学反応型燻煙剤、多孔セラミック板燻煙剤等)、非加熱蒸散剤 (樹脂蒸散剤、紙蒸散剤、不織布蒸散剤、編織物蒸散剤、昇華性錠剤等)、煙霧剤 (フォッキング等)、直接接剤 (シート状接剤、テープ状接剤、ネット状接剤等)、ULV剤及び毒餌が挙げられる。

製剤化の方法としては、例えば以下の方法を挙げることができる。

(1) エステル (I V) を、固体担体、液体担体、ガス状担体、餌等と混合し、必要に応じて界面活性剤その他の製剤用補助剤を添加・加工する方法。

(2) エステル (I V) を、有効成分を含有していない基材に含浸する方法。

(3) エステル (I V) 及び基材を混合した後に成形加工する方法。

これらの製剤には、製剤形態にもよるが、通常、エステル (I V) を重量比で0.

001~98%含有する。

製剤化の際に用いられる固体担体としては、例えば粘土類 (カオリンクレー、珪藻土、ベントナイト、フバサミクレー、酸性白土等)、合成含水酸化珪素、タル

- ク、セラミック、その他の無機鉱物（セリサイト、石英、硫黄、活性炭、炭酸カルシウム、水和シリカ等）、化学肥料（硫安、燐安、硝安、塩安、尿素等）等の微粉末及び粒状物、常温で固体の物質（2, 4, 6-トリイソプロピル-1, 3, 5-トリオキサン、ナフタリン、p-ジクロロベンゼン、樟脳、アダマンタン等）、並び
- 5 に羊毛、絹、綿、麻、パルプ、合成樹脂（例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂；エチレン-酢酸ビニル共重合体等のエチレン-ビニルエステル共重合体；エチレン-メタクリル酸メチル共重合体、エチレン-メタクリル酸エチル共重合体等のエチレン-メタクリル酸エステル共重合体；エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン-アクリル酸エステル共重合体；エチレン-アクリル酸共重合体等のエチレン-ビニルカルボン酸共重合体；エチレン-テトラシクロドデセン共重合体；プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体等のポリプロピレン系樹脂；ポリ-4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリブタジエン、ポリスチレン；アクリロニトリル-スチレン樹脂；
- 10 アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、スチレン-共役ジエンブロック共重合体、スチレン-共役ジエンブロック共重合体水素添加物等のスチレン系エラストマー；フッ素樹脂；ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアクリルサルフォン、ポリアリレート、ヒドロキシ安息香酸ポリ
- 15 エステル、ポリエーテルイミド、ポリエステルカーボネート、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、発泡ポリウレタン、発泡ポリプロピレン、発泡エチレン等の多孔質樹脂）、ガラス、金属、セラミック等の1種または2種以上からなるフェルト、繊維、布、編物、シート、
- 20 紙、糸、発泡体、多孔質体及びマルチフィラメントが挙げられる。

液体担体としては、例えば芳香族または脂肪族炭化水素類（キシレン、トルエ

ン、アルキルナフタレン、フェニルキシリルエタン、ケロシン、軽油、ヘキサン、シクロヘキサン等)、ハロゲン化炭化水素類(クロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン等)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等)、エーテル類(ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、ニトリル類(アセトニトリル、イソブチロニトリル等)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド等)、酸アミド類(N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-ピロリドン等)、炭酸アルキリデン類(炭酸プロピレン等)、植物油(大豆油、綿実油等)、植物精油(オレンジ油、ヒソップ油、レモン油等)、及び水が挙げられる。

15

ガス状担体としては、例えばブタンガス、フロンガス、液化石油ガス(LPG)、ジメチルエーテル、及び炭酸ガスが挙げられる。

20

界面活性剤としては、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルアリアルエーテル類、アルキルアリアルエーテル類のポリオキシエチレン化物、ポリエチレングリコールエーテル類、多価アルコールエステル類及び糖アルコール誘導体が挙げられる。

25

その他の製剤用補助剤としては、固着剤、分散剤及び安定剤等、具体的には例えばカゼイン、ゼラチン、多糖類(でんぷん、アラビアガム、セルロース誘導体、アルギン酸等)、リグニン誘導体、ベントナイト、糖類、合成水溶性高分子(ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン)、ポリアクリル酸等、BHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、及びBHA(2-tert-

ブチルー４－メトキシフェノールと３－tert－ブチルー４－メトキシフェノールとの混合物) が挙げられる。

- 殺虫線香の基材としては、例えば木粉、粕粉等の植物性粉末とタプ粉、スターチ、グルテン等の結合剤との混合物が挙げられる。

殺虫電気マットの基材としては、例えばコットンリンターを板状に固めたもの、及びコットンリンターとパルプとの混合物のフィリブルを板状に固めたものが挙げられる。

- 自己燃焼型燻煙剤の基材としては、例えば、硝酸塩、亜硝酸塩、グアニジン塩、塩素酸カリウム、ニトロセルロース、エチルセルロース、木粉等の燃焼発熱剤、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、重クロム酸塩、クロム酸塩等の熱分解刺激剤、硝酸カリウム等の酸素供給剤、メラミン、小麦デンプン等の支燃剤、珪藻土等の増量剤及び合成糊料等の結合剤が挙げられる。

- 化学反応型燻煙剤の基材としては、例えば、アルカリ金属の硫化物、多硫化物、水硫化物、酸化カルシウム等の発熱剤、炭素質物質、炭化鉄、活性白土等の触媒剤、アゾジカルボンアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロペンタメチレンテトラミン、ポリスチレン、ポリウレタン等の有機発泡剤、及び、天然繊維片、合成繊維片等の充填剤が挙げられる。

20

- 樹脂蒸散剤等の基材に用いられる樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン系樹脂；エチレンー酢酸ビニル共重合体等のエチレンービニルエステル共重合体；エチレンーメタクリル酸メチル共重合体、エチレンーメタクリル酸エチル共重合体等のエチレンーメタクリル酸エステル共重合体；エチレンーアクリル酸メチル共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体等のエチレンーアクリル酸エステル共重合体；エチレンーアクリル酸共重合体等のエチレンービニルカルボン酸共重合体；エチレンーテトラシクロドデセン共重合体；プロピレン共重合体、プロピレンー

25

エチレン共重合体等のポリプロピレン系樹脂；ポリ－４－メチルペンテンー１、ポリブテンー１、ポリブタジエン、ポリスチレン、アクリロニトリルースチレン樹脂；アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂、スチレンー共役ジエン共重合体、スチレンー共役ジエンブロック共重合体水素添加物等のスチレン系エラストマー；フッ素樹脂；ポリメタクリル酸メチル等のアクリル酸樹脂；ナイロン６、ナイロン６６等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンブタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアクリルサルホン、ポリアリレート、ヒドロキシ安息香酸ポリエステル、
10 ポリエーテルイミド、ポリエステルカーボネート、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタンが挙げられ、これらの基材は、単独で用いても２種以上の混合物として用いても良く、これらの基材には必要によりフタル酸エステル類（フタル酸ジメチル、フタル酸ジオクチル等）、アジピン酸エステル類、ステアリン酸等の可塑剤が添加されていてもよい。樹脂蒸散
15 剤は、エステル（Ⅳ）を上記基材中に混練した後、射出成型、押出成型、プレス成型等により成型することにより得ることができる。得られた樹脂製剤は、必要により更に成型、裁断等の工程を経て、板状、フィルム状、テープ状、網状、ひも状等の形状に加工することもできる。これらの樹脂製剤は、例えば動物用首輪、動物用イヤータグ、シート製剤、誘引ひも、園芸用支柱として加工される。

20

毒餌の基材としては、例えば、穀物粉、植物油、糖、結晶セルロース等の餌成分、ジブチルヒドロキシルエン、ノルジヒドログアイアレチン酸等の酸化防止剤、デヒドロ酢酸等の保存料、トウガラシ粉末等の子どもやペットによる誤食防止剤、及びチーズ香料、タマネギ香料、ピーナッツオイル等の害虫誘引性香料が
25 あげられる。

エステル（Ⅳ）は、エステル（Ⅳ）の有効量を、通常、本有害生物防除剤の形態にて、有害生物又は有害生物の生息場所（植物体、土壌、家屋内、動物体、

車両内、野外の開放空間等）に施用することにより有害生物を防除することができる。

本有害生物防除剤の施用方法としては、例えば以下の方法が挙げられ、本有害生物防除剤の形態、使用場所等に応じて適宜選択できる。

- 5 (1) 本有害生物防除剤をそのまま有害生物又は有害生物の生息場所に処理する方法。

 (2) 本有害生物防除剤を水等の溶媒で希釈した後に、有害生物又は有害生物の生息場所に散布処理する方法。

- 10 この場合には、通常、乳剤、水和剤、フロアブル剤、マイクロカプセル製剤等に製剤化された本有害生物防除剤をエステル (I V) の濃度が 0. 1 ~ 1 0 0 0 0 p p m となるように希釈する。

 (3) 本有害生物防除剤を有害生物の生息場所で加熱し、有効成分を揮散させる方法。

- 15 この場合、エステル (I V) の施用量、施用濃度はいずれも本有害生物防除剤の形態、施用時期、施用場所、施用方法、有害生物の種類、被害状況等に応じて適宜定めることができる。

- 20 本有害生物防除剤を防疫用として用いる場合は、その施用量は空間に適用するときは、エステル (I V) の量として通常 0. 0 0 0 1 ~ 1 0 0 0 m g / m³ であり、平面に適用するときは 0. 0 0 0 1 ~ 1 0 0 0 m g / m² である。殺虫線香、電気殺虫マット等はその製剤形態に応じて加熱により有効成分を揮散させて施用する。樹脂蒸散剤、紙蒸散剤、不織布蒸散剤、編織物蒸散剤、昇華性錠剤等は例えば施用する空間にそのまま放置する、および、該製剤に送風下に設置することにより使用できる。

- 25 本有害生物防除剤を防疫用として施用する空間としては、例えばクローゼット、押入れ、和ダンス、食器棚、トイレ、浴場、物置、居間、食堂、倉庫、車内等が挙げられ、さらに野外の開放空間で施用することもできる。

- 本有害生物防除剤をウシ、ウマ、ブタ、ヒツジ、ヤギ、ニワトリ等の家畜、イヌ、ネコ、ラット、マウス等の小動物の外部寄生虫防除に用いる場合は、獣医学的に公知の方法で動物に使用することができる。具体的な使用方法としては、全身抑制 (systemic control) を目的にする場合には、例えば錠剤、飼料混入、坐薬、注射 (筋肉内、皮下、静脈内、腹腔内等) により投与され、非全身的抑制 (non-systemic control) を目的とする場合には、例えば油剤若しくは水性液剤を噴霧する、ポアオン (pour-on) 処理若しくはスポットオン (spot-on) 処理する、シャンプー製剤で動物を洗う又は樹脂蒸散剤を首輪や耳札にして動物に付ける等の方法により用いられる。動物体に投与する場合のエステル (I V) の量は、
- 10 通常動物の体重 1 k g に対して、0. 0 1 ~ 1 0 0 0 m g の範囲である。

- 本有害生物防除剤を農業分野の有害生物防除に用いる場合、その施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等に応じて、広範囲に変えることができるが、一般的には、1 0 0 0 0 m² あたりのエステル (I V) 量で 1 ~ 1 0 0 0 0 g である。
- 15 本有害生物防除剤が乳剤、水和剤、フロアブル剤等に製剤化されている場合は、通常、有効成分濃度が 0. 0 1 ~ 1 0 0 0 0 p p m となるように水で希釈して施用し、粒剤、粉剤等は、通常、そのまま施用する。

- これらの製剤や製剤の水希釈液は、有害生物または有害生物から保護すべき作物等の植物に直接散布処理してもよく、また耕作地の土壤に生息する有害生物を
- 20 防除するために、該土壤に処理してもよい。

また、シート状やひも状に加工した樹脂製剤を作物に巻き付ける、作物近傍に張り渡す、株元土壤に敷く等の方法により処理することもできる。

25

エステル (I V) は、畑、水田、芝生、果樹園等の農耕地又は非農耕地用における有害生物防除剤として使用することができる。エステル (I V) は、以下に挙げられる「作物」等を栽培する農耕地等において、当該農耕地の害虫を防除す

ることができる。

農作物：トウモロコシ、イネ、コムギ、オオムギ、ライムギ、エンバク、ソルガム、ワタ、ダイズ、ピーナッツ、ソバ、テンサイ、ナタネ、ヒマワリ、サトウキビ、タバコ等。

- 5 野菜：ナス科野菜（ナス、トマト、ピーマン、トウガラシ、ジャガイモ等）、ウリ科野菜（キュウリ、カボチャ、ズッキーニ、スイカ、メロン等）、アブラナ科野菜（ダイコン、カブ、セイヨウワサビ、コールラビ、ハクサイ、キャベツ、カラシナ、ブロッコリー、カリフラワー等）、キク科野菜（ゴボウ、シュンギク、アーティチョーク、レタス等）、ユリ科野菜（ネギ、タマネギ、ニンニク、アスパラガス等）、セリ科野菜（ニンジン、パセリ、セロリ、アメリカボウフウ等）、アカザ科野菜（ホウレンソウ、フダンソウ等）、シソ科野菜（シソ、ミント、バジル等）、イチゴ、サツマイモ、ヤマノイモ、サトイモ等。
- 10

- 果樹：仁果類（リンゴ、セイヨウナシ、ニホンナシ、カリン、マルメロ等）、核果類（モモ、スモモ、ネクタリン、ウメ、オウトウ、アンズ、プルーン等）、カンキツ類（ウンシュウミカン、オレンジ、レモン、ライム、グレープフルーツ等）、堅果類（クリ、クルミ、ハシバミ、アーモンド、ピスタチオ、カシューナッツ、マカダミアナッツ等）、液果類（ブルーベリー、クランベリー、ブラックベリー、ラズベリー等）、ブドウ、カキ、オリーブ、ビワ、バナナ、コーヒ、ナツメヤシ、ココヤシ、アブラヤシ等。
- 15

- 20 果樹以外の樹木：チャ、クワ、花木類（サツキ、ツバキ、アジサイ、サザンカ、シキミ、サクラ、ユリノキ、サルスベリ、キンモクセイ等）、街路樹（トネリコ、カバノキ、ハナミズキ、ユーカリ、イチョウ、ライラック、カエデ、カシ、ポプラ、ハナズオウ、フウ、プラタナス、ケヤキ、クロベ、モミノキ、ツガ、ネズ、マツ、トウヒ、イチイ、ニレ、トチノキ等）、サンゴジュ、イヌマキ、スギ、ヒノキ、クロトン、マサキ、カナメモチ、等。
- 25

芝生：シバ類（ノシバ、コウライシバ等）、バミューダグラス類（ギョウギシバ等）、ベントグラス類（コヌカグサ、ハイコヌカグサ、イトコヌカグサ等）、ブルーグラス類（ナガハグサ、オオスズメノカタビラ等）、フェスク類（オニウシノケ

グサ、イトウシノケグサ、ハイウシノケグサ等)、ライグラス類(ネズミムギ、ホソムギ等)、カモガヤ、オオアワガエリ等。

- その他：花卉類(バラ、カーネーション、キク、トルコギキョウ、カスミソウ、ガーベラ、マリーゴールド、サルビア、ペチュニア、バーベナ、チューリップ、
- 5 アスター、リンドウ、ユリ、パンジー、シクラメン、ラン、スズラン、ラベンダー、ストック、ハボタン、プリムラ、ポインセチア、グラジオラス、カトレア、デージー、シンビジューム、ベゴニア等)、バイオ燃料植物(ヤトロファ、ベニバナ、アマナズナ類、スイッチグラス、ミスカンサス、クサヨシ、ダンチク、ケナフ、キャッサバ、ヤナギ等)、観葉植物等。

10

「作物」には、遺伝子組換え作物も含まれる。

- エステル(IV)は他の殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、土壌害虫防除剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、忌避剤、共力剤、肥料、土壌改良材と混用または
- 15 併用して用いることもできる。

かかる殺虫剤、殺ダニ剤の有効成分としては、例えば、

(1) 合成ピレスロイド化合物

- アクリナトリン(acrinathrin)、アレスリン(allethrin)、
- 20 ベータシフルトリン(beta-cyfluthrin)、ビフェントリン(bifenthrin)、シクロプロトリン(cycloprothrin)、シフルトリン(cyfluthrin)、シハロトリン(cyhalothrin)、シペルメトリン(cypermethrin)、エンペントリン(empenthrin)、デルタメトリン(deltamethrin)、エスフェンバレレート
- 25 (esfenvalerate)、エトフェンプロックス(ethofenprox)、フェンプロパトリン(fenpropathrin)、フェンバレレート(fenvalerate)、フルシトリネート(flucythrinate)、フルフェンプロックス(flufenoprox)、フルメトリン(flumeth

rin)、フルバリネート (fluvalinate)、ハルフェンプロックス (halfenprox)、イミプロトリン (imiprothrin)、ペルメトリン (permethrin)、プラレトリン (prallethrin)、ピレトリン (pyrethrins)、レスメトリン (resmethrin)、シグマ
 5 -サイパーメトリン (sigma-cypermethrin)、シラフルオフェン (silaflofen)、テフルトリン (tefluthrin)、トラロメトリン (tralomethrin)、トランスフルトリン (transfluthrin)、テトラメトリン (tetramethrin)、フェノトリン (phenothrin)、シフェノトリン (cyphenothrin)、アルファ
 10 シペルメトリン (alpha-cypermethrin)、ゼータシペルメトリン (zeta-cypermethrin)、ラムダシハロトリン (lambda-cyhalothrin)、ガンマシハロトリン (gamma-cyhalothrin)、フラメトリン (furamethrin)、タウフルバリネート (tau-fluvalinate)、メトフルトリン (metofluthrin)、
 15 2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジル=2, 2-ジメチル-3-(1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(メトキシメチル) ベンジル=2, 2-ジメチル-3-(2-メチル-1-プロペニル) シクロプロパンカルボキシレート、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-(メトキシメチル) ベンジル=2, 2, 3, 3-テトラメ
 20 チルシクロプロパンカルボキシレート等；

(2) 有機リン化合物

アセフェート (acephate)、りん化アルミニウム (Aluminium phosphide)、ブタチオホス (butathiofos)、キャドサホス (cadusafos)、クロルエトキシホス (chlorethoxyfos)、
 25 クロルフェンビンホス (chlorfenvinphos)、クロルピリホス (chlorpyrifos)、クロルピリホスメチル (chlorpyrifos-methyl)、シアノホス (cyanophos: CYAP)、ダイアジノン (diazinon)、DCIP (dichlorodiisopropyl eth

er)、ジクロフェンチオン (dichlofenthion: ECP)、ジクロ
ルボス (dichlorvos: DDVP)、ジメトエート (dimethoate)、
ジメチルビンホス (dimethylvinphos)、ジスルホトン (disulfoton)、EPN、エチオン (ethion)、エトプロホス (ethoprophos)、
5 エトリムホス (etrimfos)、フェンチオン (fenthion: MPP)、フェニトロチオン (fenitrothion: MEP)、
ホスチアゼート (fosthiazate)、ホルモチオン (formothion)、りん化水素 (Hydrogen phosphide)、イソフェンホス (isofenphos)、
イソキサチオン (isoxathion)、マラチオン (malathion)、
10 メスルフエンホス (mesulfenfos)、メチダチオン (methidathion: DMTP)、モノクロトホス (monocrotophos)、ナレド (naled: BRP)、
オキシデプロホス (oxydeprofos: ESP)、パラチオン (parathion)、ホサロン (phosalone)、ホスメット (phosmet: PMP)、
ピリミホスメチル (pirimiphos-methyl)、
15 ピリダフェンチオン (pyridafenthion)、キナルホス (quinalphos)、フェントエート (phen thoate: PAP)、
プロフェノホス (profenofos)、プロパホス (propaphos)、プロチオホス (prothiofos)、ピラクロホス (pyraclorfos)、
サリチオン (salithion)、スルプロホス (sulprofos)、
20 テブピリムホス (tebupirimfos)、テメホス (temephos)、テトラクロルビンホス (tetrachlorvinphos)、
テルブホス (terbufos)、チオメトン (thiometon)、トリクロルホン (trichlorphon: DEP)、バミドチオン (vamidothion)、
フォレート (phorate)、カズサホス (cadusafos) 等; (3) カーバメート化合物

アラニカルブ (alanycarb)、ベンダイオカルブ (bendiocarb)、
ベンフラカルブ (benfuracarb)、BPMC、カルバリル (carbaryl)、
カルボフラン (carbofuran)、カルボスルファン (c

arbosulfan)、クロエトカルブ (cloethocarb)、エチオフェンカルブ (ethiofencarb)、フェノブカルブ (fenobucarb)、フェノチオカルブ (fenothiocarb)、フェノキシカルブ (fenoxycarb)、フラチオカルブ (furathiocarb)、イソプロカルブ (isoprocarb:MIPC)、メトルカルブ (metolcarb)、メソミル (methomyl)、メチオカルブ (methiocarb)、NAC、オキサミル (oxamyl)、ピリミカーブ (pirimicarb)、プロポキスル (propoxur:PHC)、XMC、チオジカルブ (thiodicarb)、キシリルカルブ (xyllylcarb)、アルジカルブ (aldicarb) 等;

(4) ネライストキシン化合物

カルタップ (cartap)、ベンスルタップ (bensultap)、チオシクラム (thiocyclam)、モノスルタップ (monosultap)、ビスルタップ (bisultap) 等;

(5) ネオニコチノイド化合物

イミダクロプリド (imidacloprid)、ニテンピラム (nitenpyram)、アセタミプリド (acetamiprid)、チアメトキサム (thiamethoxam)、チアクロプリド (thiacloprid)、ジノテフラン (dinotefuran)、クロチアニジン (clothianidin) 等;

(6) ベンゾイル尿素化合物

クロルフルアズロン (chlorfluazuron)、ビストリフルロン (bistrifluron)、ジアフェンチウロン (diafenthiuron)、ジフルベンズロン (diflubenzuron)、フルアズロン (fluazuron)、フルシクロクスロン (flucycloxuron)、フルフェノクスロン (flufenoxuron)、ヘキサフルムロン (hexaflumuron)、ルフエヌロン (lufenuron)、ノバルロン (novaluron)、ノビフルムロン (noviflumuron)、テフルベンズロン (teflub

enzuron)、トリフルムロン (triflumuron)、トリアズロン (triazuron) 等;

(7) フェニルピラゾール化合物

アセトプロール (acetoprole)、エチプロール (ethiprole)、
5 フィプロニル (fipronil)、バニリプロール (vaniliprole)、
ピリプロール (pyriprole)、ピラフルプロール (pyrafluprole) 等;

(8) Bt トキシン殺虫剤

バチルス・チューリングエンシス菌由来の生芽胞および産生結晶毒素、並びにそ
10 れらの混合物;

(9) ヒドラジン化合物

クロマフェノジド (chromafenozide)、ハロフェノジド (halofenozide)、メトキシフェノジド (methoxyfenozide)、
テブフェノジド (tebufenozide) 等;

15 (10) 有機塩素化合物

アルドリン (aldrin)、ディルドリン (dieldrin)、ジエノクロ
ル (dienochlor)、エンドスルファン (endosulfan)、メト
キシクロル (methoxychlor) 等;

(11) 天然系殺虫剤

20 マシン油 (machine oil)、硫酸ニコチン (nicotine-sulfate);

(12) その他の殺虫剤

アベルメクチン (avermectin-B)、ブロモプロピレート (bromopropylate)、ブプロフェジン (buprofezin)、クロルフェ
25 ナピル (chlorphenapyr)、シロマジン (cyromazine)、
D-D (1, 3-Dichloropropene)、エマメクチンベンゾエート
(emamectin-benzoate)、フェナザキン (fenazaquin)、フルピラゾホス (flupyrazofos)、ハイドロブレン (hydr

oprene)、メトプレン (methoprene)、インドキサカルブ (indoxacarb)、メトキサジアゾン (metoxadiazon)、ミルベマイシンA (milbemycin-A)、ピメトロジン (pymetrozine)、ピリダリル (pyridalyl)、ピリプロキシフェン (pyriproxifen)、スピノサッド (spinosad)、スルフラミド (sulfluramid)、トルフェンピラド (tolfenpyrad)、トリアゼメイト (triazamate)、フルベンジアミド (flubendiamide)、レピメクチン (lepimectin)、亜ひ酸 (Arsenic acid)、ベンクロチアズ (benclothiaz)、石灰窒素 (Calcium cyanamide)、石灰硫黄合剤 (Calcium polysulfide)、クロルデン (chlordane)、DDT、DSP、フルフェネリウム (flufenimer)、フロニカミド (flonicamid)、フルリムフェン (flurimfen)、ホルメタネート (formetanate)、メタム・アンモニウム (metam-ammonium)、メタム・ナトリウム (metam-sodium)、臭化メチル (Methyl bromide)、オレイン酸カリウム (Potassium oleate)、プロトリフェンビュート (protrifenbutate)、スピロメシフェン (spiromesifen)、硫黄 (Sulfur)、メタフルミゾン (metaflumizone)、スピロテトラマト (spirotetramat)、ピリフルキナゾン (pyrifluquinazone)、スピネトラム (spinetoram)、クロラントラニリプロール (chlorantraniliprole)、トラロピリル (tralopyril) 等が挙げられる。

忌避剤の有効成分としては、例えばN, N-ジエチル-m-トルアミド、リモネン、リナロール、シトロネラル、メントール、メントン、ヒノキチオール、ゲラニオール、ユーカリプトル、インドキサカルブ、カラナー3, 4-ジオール、MGK-R-326、MGK-R-874及びBAY-KBR-3023が挙げられる。

共力剤の有効成分としては、例えば5-[2-(2-ブトキシエトキシ)エトキシメチル]-6-プロピル-1,3-ベンゾジオキソール、N-(2-エチルヘキシル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、オクタクロロジプロピルエーテル、チオシアノ酢酸イソボルニル、N-(2-エチルヘキシル)-1-イソプロピル-4-メチルビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミドが挙げられる。

実施例

以下、製造例、参考製造例、比較製造例、参考試験例等により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

まず、本発明の製造例を示す。なお、¹H-NMRにおいて、例えば、「1.21+1.22 (s+s, 3H)」と記載している場合は、シングレット(s)のピークが1.21 ppm及び1.22 ppmに存在し、これら二つのピークの積分値の合計が3Hであることを意味する。

高速液体クロマトグラフィーによる分析は、超高速液体クロマトグラフ装置(プロミネンスUFLC:島津製作所製)に、カラムとしてShim-pack(株式会社島津ジーエルシー社製)XR-ODS II(内径3.0mm×長さ75mm)を取り付けて、カラム温度40℃、検出波長230nm、流速1.0ml/分の条件下で行った。移動相を、0.1%リン酸水溶液:アセトニトリル=90:10(体積比)から6分間かけて0.1%リン酸水溶液:アセトニトリル=9:91(体積比)とした後、同比率の溶媒を1.9分間流すグラジエント法により分析を行い、結果を面積%で求めた。

製造例1

3-ヒドロキシメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2,4-ジオン5.04g(30.0mmol)及びN,N-ジメチルホルムアミド44mg(0.60mmol)をトルエン25.3gに懸濁させた混合物を氷冷し攪拌

しながら、塩化チオニル 5.35 g (45.0 mmol) を 2 時間かけて滴下した。氷冷下 2 時間攪拌した後、室温まで昇温させた反応混合物から、約 10 ml のトルエンを減圧条件下で留去した。得られた残留物に、氷冷水 16.8 g を滴下した後、氷冷条件下 2 時間攪拌した。得られた混合物を濾過して不溶性物質を除いた後、濾液を分液ロートに移して分液後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過して除いた後、濾液を減圧条件下で濃縮して、3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンを油状物として 5.65 g 得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンが 95.5 面積%含まれていた。

淡黄色液体: 2.37 (t, 1H)、4.05 (s, 2H)、4.28 (d, 2H)、5.31 (s, 2H)

製造例 2

(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 2.72 g (11.4 mmol) をトルエン 4.90 g に溶かした溶液に、ジイソプロピルエチルアミン 2.47 g (19.1 mmol) を滴下し、100℃に昇温した。ここに、製造例 1 において得られた 3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオン 2.37 g (12.7 mmol) をトルエン 4.90 g に溶かした溶液を滴下した。100℃で 3 時間攪拌した後、室温まで冷却し、10 重量% アンモニア水 2.2 g を加え、30 分間攪拌した。該反応液を分液し、有機層を 10% 塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄した。この有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧条件下に濃縮し、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル = (1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート を油状物として 4.45 g 得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル

ル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレートが95.5面積%含まれていた。

5 製造例3

- 3－ヒドロキシメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオン841mg (5.00mmol) 及びN, N－ジメチルホルムアミド70mg (0.96mmol) をトルエン9.00gに懸濁させた混合物を氷冷し攪拌しながら、塩化チオニル1.43g (12.0mmol) を滴下した。氷冷下2
- 10 時間攪拌した後、室温まで昇温させ減圧条件下で濃縮した。残留物をトルエン2.3gに溶かし氷冷した後、水820mgを滴下した。水滴下直後、30分後、1時間後、2時間後のトルエン層中の3－クロロメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオンの面積百分率(トルエン吸収を削除後の値)を高速液体クロマトグラフィーを用いて求めた。その結果、水滴下直後は93.0
- 15 面積%、30分後は93.6面積%、1時間後は94.5面積%、2時間後は95.1面積%を与えた。不溶性物質を濾過して除いた後、トルエンで希釈して水層を分液により除去した。トルエン層を硫酸ナトリウムで乾燥した後、減圧条件下で濃縮して3－クロロメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオンを油状物として980mg得た。該油状物を高速液体クロマトグラフ
- 20 ィーで分析すると、3－クロロメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオンが95.5面積%含まれていた。

製造例4

- 3－ヒドロキシメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオン1.68g (10.0mmol) 及びN, N－ジメチルホルムアミド14.6mg (0.20mmol) をトルエン8.4gに懸濁させた混合物を22℃で攪拌しながら、塩化チオニル1.78g (15.0mmol) を10分間で滴下した。22～26℃で1.5時間攪拌した後、トルエンを減圧条件下で留去した。
- 25

- 得られた残留物にトルエン 8.4 g を加え氷冷した後、水 5.60 g を滴下し氷冷条件下 2 時間攪拌を続けた。濾過して不溶性物質を除いた後、濾液を分液ロー
トに移して分液した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した
後、濾液を減圧条件下で濃縮して、3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)
5 イミダゾリジン-2, 4-ジオンを油状物として 1.84 g 得た。該油状物を高
速液体クロマトグラフィーで分析すると、3-クロロメチル-1-(2-プロピ
ニル) イミダゾリジン-2, 4-ジオンが 94.9 面積%含まれていた。

製造例 5

- 10 (1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテ
ニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 1.60 g (7.10 mm
ol) をトルエン 2.84 g に溶かした溶液に、ジイソプロピルエチルアミン 1.
37 g (10.5 mmol) を滴下し、80℃に昇温した。この溶液に、製造例
4において得られた 3-クロロメチル-1-(2-プロピニル) イミダゾリジン
15 -2, 4-ジオン 1.84 g (9.36 mmol) をトルエン 2.84 g に溶か
した溶液を 30 分間で滴下した。80℃で 1.5 時間攪拌を続けた後、室温まで
冷却し 10%アンモニア水 1.0 g を加えて 30 分間攪拌した。該反応液を分液
し、有機層を 10%塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄した。この有機層
を硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下に濃縮し、2, 5-ジオキソ-3-(2-
20 -プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)-トランス-3-[(1E)
-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパ
ンカルボキシレート油状物として 2.56 g 得た。該油状物を高速液体クロマ
トグラフィーで分析すると、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダ
ゾリジニルメチル=(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エ
25 チルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートが 9
7.4 面積%含まれていた。

製造例 6

3-ヒドロキシメチルー1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオン554mg (3.30mmol)及びN,N-ジメチルホルムアミド6mg (0.082mmol)をトルエン6.6mlに懸濁させた混合物を氷冷し攪拌しながら、塩化チオニル0.94g (7.90mmol)を滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温まで昇温させ減圧条件下で濃縮した。残留物を分液ロートに移しトルエンで希釈した後、水、飽和食塩水で順次洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。硫酸ナトリウムを濾過して除いた後、濾液を減圧条件下で濃縮して、3-クロロメチルー1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンを油状物として670mg得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、3-クロロメチルー1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンが92.1面積%含まれていた。

製造例7

製造例6において得られた3-クロロメチルー1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオン670mg (3.31mmol)及び(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸680mg (3.02mmol)をN,N-ジメチルホルムアミド4.5mlに溶かした溶液に、トリエチルアミン450mg (4.45mmol)を滴下し、100℃に昇温した。100℃で2時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、t-ブチルメチルエーテルで希釈し分液ロートに移して、10%塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥後、減圧条件下に濃縮し、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートとして1.15g得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートが90.2

面積%含まれていた。

製造例 8

2-ヒドロキシメチル-5-メチル-3-オキソ-4-(2-プロピニル)-
5 3,4-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾール 1.67 g (10.0 mmol)
及びN,N-ジメチルホルムアミド 15 mg (0.21 mmol) をトルエン 8.
5 g に懸濁させた混合物を氷冷し攪拌しながら、塩化チオニル 2.41 g (20.
3 mmol) を滴下した。氷冷下 40 分間、室温下 1.5 時間攪拌した後、アセ
トニトリル 5.0 ml を加え更に 1 時間攪拌した。得られた混合物を減圧条件下
10 で濃縮して、2-クロロメチル-5-メチル-3-オキソ-4-(2-プロピニル)-
3,4-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾール 2.12 g を得た。
淡褐色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 2.36 (t, 1
H)、2.36 (s, 3H)、4.43 (s, 2H)、5.59 (s, 2H)

15 製造例 9

(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテ
ニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 1.80 g (8.0 mmol)
1) をトルエン 3.2 g に溶かした溶液に、ジイソプロピルエチルアミン 1.6
0 g (12.4 mmol) を滴下した。ここに、製造例 8 において得られた 2-
20 クロロメチル-5-メチル-3-オキソ-4-(2-プロピニル)-3,4-ジ
ヒドロ-1,2,4-トリアゾール 2.12 g をトルエン 3.2 g に溶かした溶
液を滴下した。この混合物を室温で 3 時間攪拌した後、水、10%塩酸、飽和重
曹水で順次洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下に濃
縮し 3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,
25 2,4-トリアゾリルメチル= (1R)-トランス-3-[(1E)-2-シア
ノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキ
シレート 2.90 g を得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析する
と 3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,

2, 4-トリアゾリルメチル= (1R) -トランス-3- [(1EZ) -2-シア
ノ-2- (エチルチオ) エテニル] -2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキ
シレートが85.9面積%含まれていた。

5 製造例10

3-ヒドロキシメチル-1- (2-プロピニル) イミダゾリジン-2, 4-ジ
オン841mg (5.0mmol) とN, N-ジメチルホルムアミド7.3mg
(0.1mmol) をアセトニトリル0.5ml とトルエン1.5ml に懸濁さ
10 せた混合物を室温で攪拌しながら塩化チオニル0.73ml (10.0mmol)
を滴下した。室温下2時間攪拌を続けた後、減圧条件下に溶媒および過剰の塩化
チオニルを留去した。残留物をトルエン3.0ml に溶かして氷冷条件下攪拌し
ながら2℃の冷水2.0ml を加え、氷冷下1時間攪拌した。濾過して不溶性物
質を除いた後、濾液を分液ロートに移して分液した。有機層を無水硫酸マグネシ
ウムで乾燥した後、減圧条件下で濃縮して、3-クロロメチル-1- (2-プロ
15 ピニル) イミダゾリジン-2, 4-ジオンを油状物として0.74g 得た。該油
状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、3-クロロメチル-1- (2
-プロピニル) イミダゾリジン-2, 4-ジオンが94.6面積%含まれていた。

製造例11

20 (1R) -シス-3- [(1EZ) -2-シアノ-2- (エチルチオ) エテニル]
-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸520mg (2.31mmol)
をトルエン1.04g に溶かした溶液に、ジイソプロピルエチルアミン450m
g (3.48mmol) を滴下し、80℃に昇温した。ここに、製造例10にお
いて得られた3-クロロメチル-1- (2-プロピニル) イミダゾリジン-2,
25 4-ジオン592mg (3.17mmol) をトルエン1.04g に溶かした溶
液を滴下した。該混合物を80℃で3時間攪拌した後、室温まで冷却し水洗した。
有機層にトルエン2.0g を追加した後、10%アンモニア水790mg を加え
室温で3時間攪拌した。該反応液を分液し、有機層を10%塩酸、飽和重曹水、

飽和食塩水で順次洗浄した。この有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下に濃縮し、淡赤褐色粗油状物 1.31 g を得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-シス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートが 95.3 面積%含まれていた。この粗油状物をシリカゲルクロマトグラフィーに付し、酢酸エチル-n-ヘキサン (1:2 (体積比)) で溶出することにより、2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-シス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを無色油状物として 836 mg 得た。

製造例 12

30 重量%の 3-ヒドロキシメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオン (30.0 mmol) を含む 4-メチル-2-ペンタノン溶液 16.82 g に、N, N-ジメチルホルムアミド 43 mg (0.60 mmol) 及びトルエン 25.2 g を加えた。該混合物に、氷浴で 0.5~5℃を保ちながら、塩化チオニル 7.14 g (60.0 mmol) を 10 分間で滴下した。室温まで昇温し 2 時間攪拌した後、溶媒を減圧条件下で留去した。残留物にトルエン 20.0 g 及び冷水 32.0 g を加えて、氷冷条件下 1.5 時間攪拌した。濾過して不溶性物質を除いた後、濾液を分液ロートに移して分液した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、濾液を減圧条件下で濃縮して、3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンを油状物として 5.86 g 得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、3-クロロメチル-1-(2-プロピニル)イミダゾリジン-2, 4-ジオンが 95.2 面積%含まれていた。

参考製造例 1

クロルアセトニトリル 4.00 g (53.0 mmol)、無水炭酸カリウム 8.80 g (63.8 mmol) を N, N-ジメチルホルムアミド 30 ml に加え、氷冷下でエチルメルカプタン 3.7 ml (49.9 mmol) を加え、室温で 24 時間攪拌した。その後、メチル = (1R) - トランス - 3 - ホルミル - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 8.20 g (52.6 mmol) および無水炭酸カリウム 9.0 g (65.2 mmol) を加え、室温でさらに 24 時間攪拌した。反応液を氷水 100 ml に加え、酢酸エチル 各々 100 ml で 2 回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水 50 ml で 1 回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メチル = (1R) - トランス - 3 - [(1E Z) - 2-シアノ - 2 - (エチルチオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 9.93 g を得た。

無色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.23 + 1.24 (s + s, 3H)、1.26 ~ 1.33 (m, 3H)、1.33 + 1.35 (s + s, 3H)、1.79 ~ 1.83 (m, 1H)、2.50 ~ 2.55 (m, 1H)、2.84 ~ 2.90 (m, 2H)、3.71 (s, 3H)、6.25 ~ 6.29 (m, 1H)

参考製造例 2

メチル = (1R) - トランス - 3 - [(1E Z) - 2-シアノ - 2 - (エチルチオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 9.90 g (41.4 mmol) をメタノール 15 ml および水 5 ml の混合液に溶かした後、水酸化カリウム 3.5 g (62.5 mmol) を加え、室温で 12 時間攪拌した。反応液を氷水 60 ml に加え、酢酸エチル 50 ml で抽出した。得られた水層に、pH 2 となるまで塩酸を加えた後、酢酸エチル 50 ml で 2 回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水 50 ml で 2 回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、(1R) - トランス - 3 - [(1E Z) - 2-シアノ - 2 - (エチルチオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパ

ンカルボン酸 8. 98 g を得た。

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 25 + 1. 26 (s + s, 3H)、1. 27 ~ 1. 36 (m, 3H)、1. 36 + 1. 38 (s + s, 3H)、1. 80 (d, 0. 5H, Z体)、1. 83 (d, 0. 5H, E体)、
5 2. 53 ~ 2. 58 (m, 1H)、2. 85 (q, 1H, E体)、2. 93 (q, 1H, Z体)、6. 25 (d, 0. 5H, E体)、6. 29 (d, 0. 5H, Z体)

参考製造例 3

メチル = (1R) - トランス - 3 - ホルミル - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (6. 41 g, 41. 1 mmol)、メチルチオアセトニトリル (3. 94 g, 45. 2 mmol) 及び無水炭酸カリウム (6. 24 g, 45. 2 mmol) を、N, N - ジメチルホルムアミド 40 mL 及びトルエン 15 mL の混合液に加え、100°C で 3 時間攪拌した。室温まで冷却した反応液を、氷水 200 mL に加え、酢酸エチル 各々 100 mL で 2 回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水 50 mL で 1 回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。
15 減圧条件下に濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、メチル = (1R) - トランス - 3 - [(1EZ) - 2 - シアノ - 2 - (メチルチオ) エテニル] - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 8. 23 g を得た。

20 無色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 23 + 1. 24 (s + s, 3H)、1. 32 + 1. 33 (s + s, 3H)、1. 79 + 1. 80 (d + d, 1H, $J = 5. 2 \text{ Hz}$)、2. 40 + 2. 46 (s + s, 3H)、2. 50 ~ 2. 53 (m, 1H)、3. 70 (s, 3H)、6. 18 + 6. 21 (d + d, 1H, $J = 10. 0 \text{ Hz}$)

25

参考製造例 4

メチル = (1R) - トランス - 3 - [(1EZ) - 2 - シアノ - 2 - (メチルチオ) エテニル] - 2, 2 - ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (2. 29

- g、10.2 mmol) をメタノール6 mLおよび水10 mLの混合液に溶かした後、水酸化カリウム(1.1 g、19.6 mmol)を加え、室温で12時間攪拌した。反応液を氷水30 mLに加え、酢酸エチル20 mLで抽出した。得られた水層に、pH 2となるまで塩酸を加えた後、酢酸エチル30 mLで2回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水30 mLで2回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(メチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸2.08 gを得た。

淡黄色結晶： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.24+1.25 (s+s, 3H)、1.36+1.37 (s+s, 3H)、1.79+1.81 (d+d, 1H, $J = 5.2$ Hz)、2.41+2.47 (s+s, 3H)、2.50~2.56 (m, 1H)、6.17+6.21 (d+d, 1H, E+Z, $J = 10.4$ Hz)

15 参考製造例 5

参考製造例1においてエチルメルカプタンの代わりにプロピルメルカプタンを用いて同様に反応を行い、メチル=(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(プロピルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを得た。

20 無色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0.99~1.00 (m, 3H)、1.23+1.24 (s+s, 3H)、1.33+1.35 (s+s, 3H)、1.62~1.70 (m, 2H)、1.79~1.82 (m, 1H)、2.50~2.56 (m, 1H)、2.80~2.89 (m, 2H)、3.71 (s, 3H)、6.23~6.28 (m, 1H)

25

参考製造例 6

参考製造例2においてメチル=(1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボ

キシレート代わりにメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シア
ノ－2－(プロピルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボ
キシレートを用いて同様に反応を行い、(1R)－トランス－3－[(1E Z)－
2－シアノ－2－(プロピルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパ
ンカルボン酸を得た。

淡黄色固体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm)： 0.99～1.
04 (m, 3H)、1.25+1.26 (s+s, 3H)、1.36+1.37 (s
+s, 3H)、1.62～1.70 (m, 2H)、1.79～1.83 (m, 1H),
2.53～2.56 (m, 1H), 2.80～2.90 (m, 2H), 6.23～
6.28 (m, 1H)

参考製造例 7

参考製造例 1 においてエチルメルカプタンの代わりにブチルメルカプタンを用
いて同様に反応を行い、メチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シ
アノ－2－(ブチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボ
キシレートを得た。

無色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm)： 0.92～0.9
5 (m, 3H)、1.22+1.23 (s+s, 3H)、1.32+1.33 (s
+s, 3H)、1.41～1.65 (m, 4H)、1.79～1.82 (m, 1H),
2.52～2.56 (m, 1H), 2.80～2.91 (m, 2H), 3.71 (s,
3H), 6.22～6.28 (m, 1H)

参考製造例 8

参考製造例 2 においてメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シ
アノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボ
キシレート代わりにメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シア
ノ－2－(ブチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボキ
シレートを用いてと同様に反応を行い、(1R)－トランス－3－[(1E Z)－

2-シアノ-2-(ブチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸を得た。

淡黄色固体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 0.99~1.04 (m, 3H)、1.25+1.26 (s+s, 3H)、1.36+1.37 (s+s, 3H)、1.40~1.70 (m, 4H)、1.79~1.83 (m, 1H), 2.53~2.58 (m, 1H), 2.81~2.92 (m, 2H), 6.22~6.28 (m, 1H)

参考製造例 9

10 参考製造例 1 においてエチルメルカプタンの代わりにイソプロピルメルカプタンを用いて同様に反応を行い、メチル=(1R)-トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(イソプロピルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを得た。

15 無色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.23~1.39 (m, 12H)、1.81~1.85 (m, 1H)、2.51~2.62 (m, 1H), 3.31~3.45 (m, 1H), 3.71+3.72 (s+s, 3H)、6.27~6.36 (m, 1H)

参考製造例 10

20 参考製造例 2 においてメチル=(1R)-トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートの代わりにメチル=(1R)-トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(イソプロピルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを用いてと同様に反応を行い、(1R)-トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(イソプロピルチオ)エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸を得た。

参考製造例 11

参考製造例1においてエチルメルカプタンの代わりにチオフェノールを用いて同様に反応を行い、メチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(フェニルチオ)エテニル]－2，2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを得た。

- 5 無色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.26～1.34 (m, 6H)、1.88～1.89 (m, 1H)、2.54～2.73 (m, 1H)、3.71 (s, 3H)、6.39～6.45 (m, 1H)、7.36～7.45 (m, 5H)

10 参考製造例12

参考製造例2においてメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2，2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレートの代わりにメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(フェニルチオ)エテニル]－2，2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレートを用いてと同様に反応を行い、(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(フェニルチオ)エテニル]－2，2－ジメチルシクロプロパンカルボン酸を得た。

- 15 淡黄色固体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.26～1.39 (m, 6H)、1.88～1.89 (m, 1H)、2.57～2.74 (m, 1H)、6.38～6.44 (m, 1H)、7.36～7.45 (m, 5H)

参考製造例13

- 25 (1R)－4－ヒドロキシ－6，6－ジメチル－3－オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン－2－オン (662mg、4.66mmol)、フェニルチオアセトニトリル (765mg、5.13mmol) 及び無水炭酸カリウム (770mg、5.58mmol) を、N，N－ジメチルホルムアミド10mLに加え、20℃で24時間攪拌した。反応液を、氷水50mLに加え、酢酸エチル50mLで抽出した。得られた水層にpH2となるまで5%塩酸を加え、該水層を酢酸エチル

各々60mLで2回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水50mLで1回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、(1R)-シス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(フェニルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸を得た。

- 5 淡黄色固体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.26~1.39 (m, 6H)、2.06~2.10 (m, 1H)、2.38 (m, 0.5H)、2.56 (m, 0.5H)、7.15 (d, 0.5H)、7.19 (d, 0.5H)、7.35~7.44 (m, 5H)

10 参考製造例14

- (1R)-4-ヒドロキシ-6,6-ジメチル-3-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-オン (1.585g, 11.2mmol)、メチルチオアセトニトリル (1.30g, 14.9mmol) 及び無水炭酸カリウム (1.85g, 13.4mmol) を、N,N-ジメチルホルムアミド15mLに加え、20℃
 15 で48時間攪拌した。反応液を、氷水50mLに加え、酢酸エチル50mLで抽出した。得られた水層にpH2となるまで5%塩酸を加え、該水層を酢酸エチル各々60mLで2回抽出した。得られた酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水50mLで1回洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、2-((1S,5R)-6,6-ジメチル-4-オキソ-3-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-イル)-2-(メチルチオ)アセトニトリル2.30gを得た。
 20 淡黄色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.22~1.31 (m, 6H)、1.44 (m, 1H)、1.77 (m, 1H)、2.35 (s, 1.5H)、2.38 (s, 1.5H)、3.60 (d, 0.5H)、3.64 (d, 0.5H)、4.23 (m, 0.5H)、4.33 (m, 0.5H)

25

参考製造例15

(1R)-4-ヒドロキシ-6,6-ジメチル-3-オキサビシクロ[3.1.0]ヘキサン-2-オン5.69g (40.0mmol)、エチルチオアセトニト

リル 4.46 g (44.1 mmol) 及び無水炭酸カリウム 6.64 g (48.0 mmol) を、N, N-ジメチルホルムアミド 80 mL に加え、80°C で 18 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、氷水 560 mL に注ぎ 10% 塩酸で pH 2 の酸性とした。該混合物より酢酸エチル 100 mL で 3 回抽出した後、酢酸エチル層を合わせ、飽和食塩水 200 mL で 1 回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、減圧条件下に濃縮し、黄褐色油状物を 12.14 g 得た。この油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、酢酸エチル-n-ヘキサン (1:1 (体積比)) で溶出することにより、(1R)-シス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボン酸 7.23 g を得た。

淡黄色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.25~1.40 (m, 9H)、2.01 (d, 0.5H, Z 体)、2.03 (d, 0.5H, E 体)、2.33~2.44 (m, 1H)、2.84 (q, 1H, E 体)、2.93 (q, 1H, Z 体)、6.95 (d, 0.5H, E 体)、6.97 (d, 0.5H, Z 体)

参考製造例 16

無水炭酸カリウム (13.3 g、96.0 mmol) をメタノール 50.0 g に懸濁させ氷冷条件下で攪拌しながら、エチルチオアセトニトリル (6.8 g、67.2 mmol) を滴下した。続けて、90% 純度のメチル=(1R)-トランス-3-ホルミル-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (11.1 g、64.0 mmol) を滴下し同温で 5 分間攪拌した後、室温まで昇温した。室温下 4 時間攪拌を続けた後、水 100 g を加えて希釈した。トルエン (50 mL × 2 回) で抽出し、抽出液を合わせて無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧条件下に濃縮し、メチル=(1R)-トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート 16.28 g を得た。

比較製造例 1

メチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボン酸 8.98 g (39.9 mmol) にトルエン 25 mL を加えた後、チオニルクロライド 5.00 g (42.0 mmol) を加え、さらに N, N－ジメチルホルムアミド 50 mg を加えて内温 60～70℃で4時間攪拌した。反応液を減圧下に濃縮し、(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボン酸クロリド 9.62 g を得た。

- 3－ヒドロキシメチル－1－(2－プロピニル)イミダゾリジン－2, 4－ジオン 1.38 g (8.21 mmol) をテトラヒドロフラン 20 mL に溶かし、ピリジン 1.2 mL を加えた。ここに氷冷下で、(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボン酸クロリド 2.00 g (8.21 mmol) のテトラヒドロフラン溶液 5 mL を加えた。室温で12時間攪拌した後、反応液に水を注加し、これを酢酸エチルで抽出した。該有機層を5%塩酸、飽和重曹水、飽和食塩水で順次洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧条件下に濃縮し、二重結合に関する異性体の比率が E : Z = 1 : 1 である 2, 5－ジオキソ－3－(2－プロピニル)イミダゾリジニルメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレート を 2.46 g 得た。該油状物を高速液体クロマトグラフィーで分析すると、2, 5－ジオキソ－3－(2－プロピニル)イミダゾリジニルメチル＝(1R)－トランス－3－[(1E Z)－2－シアノ－2－(エチルチオ)エテニル]－2, 2－ジメチルシクロプロパンカルボキシレート が 88.3 面積% 含まれていた。

25

本発明の製造法により製造されうるエステル (IV) としては、具体的には、以下の化合物が挙げられる。

化合物 1

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル= (1R)
 -トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=1 : 1)

- 5 淡黄色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 24~1. 32 (m, 3H)、1. 34+1. 35 (s
 +s, 3H)、1. 77~1. 79 (m, 1H)、2. 37 (m, 1H)、2. 49
 ~2. 54 (m, 1H)、2. 82~2. 95 (m, 2H)、4. 06 (s, 2H)、
 4. 27 (d, 2H, J = 2. 4 Hz)、5. 49~5. 62 (m, 2H)、6.
 10 20 (d, 0. 5H, J = 10. 0 Hz)、6. 24 (d, 0. 5H, J = 1
 0. 0 Hz)

化合物 2

- 2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル= (1R)
 15 -トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(メチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=1 : 1)

- 淡黄色液体：¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm) : 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 32+1. 33 (s+s, 3H)、1. 77 (m, 1
 H)、2. 37 (t, 1H)、2. 40+2. 46 (s+s, 3H)、2. 5 (m,
 20 1H)、4. 06 (s, 2H)、4. 27 (d, 2H, J = 2. 4 Hz)、5.
 48~5. 62 (m, 2H)、6. 14 (d, 0. 5H, J = 10. 0 Hz)、
 6. 17 (d, 0. 5H, J = 10. 0 Hz)

化合物 3

- 25 3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4, 5-ジヒドロ-1, 2,
 4-トリアゾリルメチル= (1R) -トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-
 2-(メチルチオ) エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレ
 ート (E : Z=1 : 1)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.20+1.21 (s+s, 3H)、1.32+1.34 (s+s, 3H)、1.79~1.82 (d, 1H)、2.35 (s, 3H)、2.37 (m, 1H)、2.40+2.46 (s+s, 3H)、2.49~2.53 (m, 1H)、4.44 (d, 2H, 2.4 Hz)、5.67~5.82 (m, 2H)、6.13 (d, 0.5H, $J = 10.0$ Hz)、6.17 (d, 0.5H, $J = 10.0$ Hz)

化合物4

3,4-ジメチル-2,5-ジオキソ-2,5-ジヒドロピロリルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(メチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.20+1.21 (s+s, 3H)、1.32+1.33 (s+s, 3H)、1.72~1.76 (m, 1H)、2.02 (s, 6H)、2.40+2.46 (s+s, 3H)、2.45~2.51 (m, 1H)、5.47~5.60 (m, 2H)、6.12~6.16 (m, 1H)

化合物5

2,5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(プロピルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

無色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0.99~1.04 (m, 3H)、1.21+1.22 (s+s, 3H)、1.32+1.34 (s+s, 3H)、1.62~1.71 (m, 2H)、1.77~1.80 (m, 1H)、2.37~2.38 (m, 1H)、2.49~2.56 (m, 1H)、2.78~2.90 (m, 2H)、4.06 (s, 2H)、4.28 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz)、5.49~5.62 (m, 2H)、6.18~6.23 (m, 1H)

化合物6

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)
 -トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(メチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

5 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.22 (s, 3H), 1.
 33 (s, 3H), 1.77 (d, 1H, $J = 5.2$ Hz), 2.37 (t, 1
 H, $J = 2.4$ Hz), 2.40 (s, 3H), 2.5 (dd, 1H, $J = 5.$
 2 Hz, 10.0 Hz), 4.06 (s, 2H), 4.27 (d, 2H, $J = 2.$
 4 Hz), 5.50~5.62 (dd, 2H), 6.13 (d, 1H, $J = 10.$
 10 0 Hz)

化合物7

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4, 5-ジヒドロ-1, 2,
 4-トリアゾリルメチル=(1R) -トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-
 15 - (メチルチオ) エテニル]-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレー
 ト

白色結晶 融点104.0~105.0℃: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS)
 δ (ppm): 1.21 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.81 (d, 1H,
 $J = 5.2$ Hz), 2.35 (s, 3H), 2.37 (m, 1H), 2.40 (s,
 20 3H), 2.49~2.53 (dd, 1H), 4.44 (d, 2H, 2.8 Hz),
 5.75 (dd, 2H), 6.13 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz)

化合物8

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)
 25 -トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(ブチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

無色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 0.87~0.9
 5 (m, 3H), 1.21+1.22 (s+s, 3H), 1.32+1.34 (s

+ s, 3H)、1.40~1.47 (m, 2H)、1.58~1.65 (m, 2H)、
1.77~1.80 (m, 1H)、2.37 (m, 1H)、2.49~2.55 (m,
1H)、2.80~2.92 (m, 2H)、4.11 (s, 2H)、4.27 (s,
2H)、5.49~5.61 (m, 2H)、6.18~6.23 (m, 1H)

5

化合物9

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)
-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(イソプロピルチオ)エテニル]
-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

10 無色液体:¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.21~1.3
6 (m, 12H)、1.79~1.82 (m, 1H)、2.37 (m, 1H)、2.
52+2.61 (dd+dd, 1H, J=5.2Hz, 10.0Hz)、3.34
~3.46 (m, 1H)、4.06 (s, 2H)、4.28 (d, 2H)、5.49
~5.62 (m, 2H)、6.24~6.31 (m, 1H)

15

化合物10

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)
-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(フェニルチオ)エテニル]-
2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

20 無色液体:¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ (ppm): 1.25~1.3
5 (m, 6H)、1.85~1.87 (m, 1H)、2.37 (m, 1H)、2.5
4+2.71 (dd+dd, 1H, J=5.2Hz, 10.0Hz)、4.06 (s,
2H)、4.27 (d, 2H)、5.49~5.62 (m, 2H)、6.34+6.
38 (d+d, 1H, J=10.0Hz)、7.37~7.46 (m, 5H)

25

化合物11

1, 3-ジオキソ-1, 3, 4, 5, 6, 7-ヘキサヒドロ-2-イソインド
リルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(メチル

チオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z = 1 : 1)

淡黄色液体 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1. 20 + 1. 21 (s + s, 3H)、1. 32 + 1. 33 (s + s, 3H)、1. 72 ~ 1. 75 (m, 1H)、1. 76 ~ 1. 79 (m, 4H)、2. 39 (m, 4H)、2. 40 + 2. 46 (s + s, 3H)、2. 45 ~ 2. 51 (m, 1H)、5. 47 ~ 5. 60 (m, 2H)、6. 11 + 6. 18 (d + d, 1H, $J = 10.4$ Hz)

化合物 12

10 3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4, 5-ジヒドロ-1, 2, 4-トリアゾリルメチル = (1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z = 1 : 1)

15 淡黄色液体 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1. 20 ~ 1. 37 (m, 9H, E + Z 体)、1. 81 (d, 0. 5H, Z 体)、1. 83 (d, 0. 5H, E 体)、2. 36 (s, 3H)、2. 37 (m, 1H)、2. 53 (m, 1H)、2. 84 (q, 1H, E 体)、2. 91 (q, 1H, Z 体)、4. 43 (d, 2H)、5. 67 ~ 5. 82 (m, 2H)、6. 20 (d, 0. 5H, E 体)、6. 24 (d, 0. 5H, Z 体)

20

化合物 13

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4, 5-ジヒドロ-1, 2, 4-トリアゾリルメチル = (1R)-トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル] - 2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

25 ト

淡黄色液体 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1. 21 (s, 3H)、1. 30 (t, 3H)、1. 34 (s, 3H)、1. 83 (d, 1H)、2. 36 (s, 3H)、2. 37 (m, 1H)、2. 53 (dd, 1H)、2. 84 (q,

2 H)、4. 44 (d, 2 H)、5. 75 (dd, 2 H)、6. 20 (d, 1 H)

化合物 14

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾリルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シア
5 ノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキ
シレート (E:Z=33:67)

淡黄色液体 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 20 (s, 3 H)、1. 32 (s, 3 H)、1. 31~1. 34 (t, 3 H)、1. 81 (d, 0. 67 H)、1. 83 (d, 0. 33 H)、2. 36 (s, 3 H)、2. 37 (m, 1 H)、2. 54 (m, 1 H)、2. 85 (q, 0. 66 H)、2. 91 (q, 1. 34 H)、4. 43 (d, 2 H)、5. 67~5. 82 (m, 2 H)、6. 20 (d, 0. 33 H) 6. 24 (d, 0. 67 H)

15 化合物 15

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾリルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シア
ノ-2-(エチルチオ)エテニル [E/Z=9/1]]-2,2-ジメチルシクロ
プロパンカルボキシレート

20 淡黄色液体 : $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 20~1. 37 (m, 9 H、E+Z 体)、1. 81 (d, 0. 1 H、Z 体)、1. 83 (d, 0. 9 H、E 体)、2. 36 (s, 3 H)、2. 37 (m, 1 H)、2. 53 (m, 1 H)、2. 84 (q, 1. 8 H、E 体)、2. 91 (q, 0. 2 H、Z 体)、4. 43 (d, 2 H)、5. 67~5. 82 (m, 2 H)、6. 20 (d, 0. 9 H、E 体)、6. 24 (d, 0. 1 H、Z 体)

化合物 16

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,

2, 4-トリアゾリルメチル= (1R) -トランス-3- [(1EZ)-2-シア
 ノ-2- (エチルチオ) エテニル [E/Z=8/2]] -2, 2-ジメチルシクロ
 プロパンカルボキシレート

淡黄色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 20~1.
 5 37 (m, 9H, E+Z体)、1. 81 (d, 0. 3H, Z体)、1. 83 (d,
 0. 7H, E体)、2. 36 (s, 3H)、2. 37 (m, 1H)、2. 53 (m,
 1H)、2. 84 (q, 1. 4H, E体)、2. 91 (q, 0. 6H, Z体)、4.
 43 (d, 2H), 5. 67~5. 82 (m, 2H)、6. 20 (d, 0. 8H,
 E体)、6. 24 (d, 0. 2H, Z体)

10

化合物17

2, 5-ジオキソ-3- (2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル= (1R)
 -トランス-3- [(1EZ)-2-シアノ-2- (メチルチオ) エテニル] -2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=8 : 2)

15 淡黄色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 32+1. 33 (s+s, 3H)、1. 77 (m, 1
 H)、2. 37 (t, 1H)、2. 40+2. 46 (s+s, 3H)、2. 5 (m,
 1H)、4. 06 (s, 2H)、4. 27 (d, 2H, $J = 2. 4 \text{ Hz}$)、5.
 48~5. 62 (m, 2H)、6. 14 (d, 0. 8H, $J = 10. 0 \text{ Hz}$)、
 20 6. 17 (d, 0. 2H, $J = 10. 0 \text{ Hz}$)

化合物18

2, 5-ジオキソ-3- (2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル= (1R)
 -トランス-3- [(1EZ)-2-シアノ-2- (メチルチオ) エテニル] -2,
 25 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=7 : 3)

淡黄色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 32+1. 33 (s+s, 3H)、1. 77 (m, 1
 H)、2. 37 (t, 1H)、2. 40+2. 46 (s+s, 3H)、2. 5 (m,

1 H)、4. 0 6 (s, 2 H)、4. 2 7 (d, 2 H, $J = 2. 4$ Hz)、5. 4 8 ~ 5. 6 2 (m, 2 H)、6. 1 4 (d, 0. 7 H, $J = 10. 0$ Hz)、6. 1 7 (d, 0. 3 H, $J = 10. 0$ Hz)

5 化合物 19

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル = (1 R) -トランス-3-[(1 E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル] -2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z = 8 : 2)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1. 2 1 + 1. 2 2 (s + s, 3 H)、1. 2 4 ~ 1. 3 2 (m, 3 H)、1. 3 4 + 1. 3 5 (s + s, 3 H)、1. 7 7 ~ 1. 7 9 (m, 1 H)、2. 3 7 (m, 1 H)、2. 4 9 ~ 2. 5 4 (m, 1 H)、2. 8 2 ~ 2. 9 5 (m, 2 H)、4. 0 6 (s, 2 H)、4. 2 7 (d, 2 H, $J = 2. 4$ Hz)、5. 4 9 ~ 5. 6 2 (m, 2 H)、6. 2 0 (d, 0. 8 H, $J = 10. 0$ Hz)、6. 2 4 (d, 0. 2 H, $J = 10. 0$ Hz)

化合物 20

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル = (1 R) -トランス-3-[(1 E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル] -2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z = 9 : 1)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm) : 1. 2 1 + 1. 2 2 (s + s, 3 H)、1. 2 4 ~ 1. 3 2 (m, 3 H)、1. 3 4 + 1. 3 5 (s + s, 3 H)、1. 7 7 ~ 1. 7 9 (m, 1 H)、2. 3 7 (m, 1 H)、2. 4 9 ~ 2. 5 4 (m, 1 H)、2. 8 2 ~ 2. 9 5 (m, 2 H)、4. 0 6 (s, 2 H)、4. 2 7 (d, 2 H, $J = 2. 4$ Hz)、5. 4 9 ~ 5. 6 2 (m, 2 H)、6. 2 0 (d, 0. 9 H, $J = 10. 0$ Hz)、6. 2 4 (d, 0. 1 H, $J = 10. 0$ Hz)

化合物 2 1

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)
 -トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=7 : 3)

- 5 淡黄色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 24~1. 32 (m, 3H)、1. 34+1. 35 (s
 +s, 3H)、1. 77~1. 79 (m, 1H)、2. 37 (m, 1H)、2. 49
 ~2. 54 (m, 1H)、2. 82~2. 95 (m, 2H)、4. 06 (s, 2H)、
 4. 27 (d, 2H, $J = 2.4 \text{ Hz}$)、5. 49~5. 62 (m, 2H)、6.
 10 20 (d, 0. 7H, $J = 10.0 \text{ Hz}$)、6. 24 (d, 0. 3H, $J = 1$
 0. 0 Hz)

化合物 2 2

- 2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)
 15 -トランス-3-[(1E Z)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E : Z=6 : 4)

- 淡黄色液体: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1. 21+1.
 22 (s+s, 3H)、1. 24~1. 32 (m, 3H)、1. 34+1. 35 (s
 +s, 3H)、1. 77~1. 79 (m, 1H)、2. 37 (m, 1H)、2. 49
 20 ~2. 54 (m, 1H)、2. 82~2. 95 (m, 2H)、4. 06 (s, 2H)、
 4. 27 (d, 2H, $J = 2.4 \text{ Hz}$)、5. 49~5. 62 (m, 2H)、6.
 20 (d, 0. 6H, $J = 10.0 \text{ Hz}$)、6. 24 (d, 0. 4H, $J = 1$
 0. 0 Hz)

25 化合物 2 3

2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル) イミダゾリジニルメチル=(1R)
 -トランス-3-[(1E)-2-シアノ-2-(エチルチオ) エテニル]-2,
 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート

白色結晶： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.21 (s, 3H)、1.24~1.32 (m, 3H)、1.34 (s, 3H)、1.79 (m, 1H)、2.37 (m, 1H)、2.52 (m, 1H)、2.85 (m, 2H)、4.06 (s, 2H)、4.27 (d, 2H, $J = 2.4$ Hz)、5.49~5.62 (m, 2H)、6.20 (d, 1H, $J = 10.0$ Hz)

化合物 24

3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4,5-ジヒドロ-1,2,4-トリアゾリルメチル=(1R)-トランス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(メチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=8:2)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.20+1.21 (s+s, 3H)、1.32+1.34 (s+s, 3H)、1.79~1.82 (d, 1H)、2.35 (s, 3H)、2.37 (m, 1H)、2.40+2.46 (s+s, 3H)、2.49~2.53 (m, 1H)、4.44 (d, 2H, $J = 4$ Hz)、5.67~5.82 (m, 2H)、6.13 (d, 0.8H, $J = 10.0$ Hz)、6.17 (d, 0.2H, $J = 10.0$ Hz)

化合物 25

2,5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル=(1R)-シス-3-[(1EZ)-2-シアノ-2-(エチルチオ)エテニル]-2,2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (E:Z=1:1)

淡黄色液体： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ (ppm): 1.23~1.35 (m, 9H)、1.98 (m, 1H)、2.30~2.39 (m, 2H)、2.84 (q, 1H)、2.92 (dq, 1H)、4.06 (s, 2H)、4.28 (d, 2H)、5.48~5.58 (m, 2H)、6.96 (d, 0.5H)、6.98 (d, 0.5H)

次に、エステル（I V）の製剤例を示す。なお、部は質量部を示す。

製剤例 1

化合物 1 ～ 2 5 の各々 2 0 部をキシレン 6 5 部に溶解し、ソルポール 3 0 0 5 X
5 （東邦化学登録商標） 1 5 部を加え、よく攪拌混合して、乳剤を得る。

製剤例 2

化合物 1 ～ 2 5 の各々 4 0 部にソルポール 3 0 0 5 X 5 部を加え、良く混合して
カープレックス # 8 0 （合成含水酸化珪素、塩野義製薬登録商標） 3 2 部及び 3
10 0 0 メッシュ珪藻土 2 3 部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合して、水和剤を
得る。

製剤例 3

化合物 1 ～ 2 5 の各々 1 . 5 部、トクシール G U N （合成含水酸化珪素、株式会
15 社トクヤマ製） 1 部、リアックス 8 5 A （リグニンスルホン酸ナトリウム、We
s t v a c o c h e m i c a l s 社製） 2 部、ベントナイト富士（ベントナイ
ト、ハウジュン社製） 3 0 部及び勝光山 A クレー（カオリンクレー、勝光山鉱業
所社製） 6 5 . 5 部をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、押出し
造粒機で造粒し、乾燥して、1 . 5 % 粒剤を得る。

20

製剤例 4

化合物 1 ～ 2 5 の各々 1 0 部、フェニルキシリルエタン 1 0 部及びスミジュール
L - 7 5 （トリレンジイソシアネート、住友バイエルウレタン社製） 0 . 5 部を
混合した後、アラビアガムの 1 0 % 水溶液 2 0 部中に加え、ホモミキサーで攪拌
25 して、平均粒径 2 0 μ m のエマルジョンを得る。ここにエチレングリコール 2 部
を加え、さらに 6 0 $^{\circ}$ C の温浴中で 2 4 時間攪拌してマイクロカプセルスラリーを
得る。一方、ザンサンガム 0 . 2 部及びビーガム R （アルミニウムマグネシウム
シリケート、三洋化成製） 1 . 0 部をイオン交換水 5 6 . 3 部に分散させて増

粘剤溶液を得る。上記マイクロカプセルスラリー 42.5部及び増粘剤溶液 57.5部を混合して、マイクロカプセル剤を得る。

製剤例 5

- 5 化合物1～25の各々10部とフェニルキシリルエタン 10部とを混合した後、ポリエチレングリコールの10%水溶液 20部中に加え、ホモミキサーで攪拌して、平均粒径3 μ mのエマルジョンを得る。一方、ザンサンガム 0.2部及びビーガムR（アルミニウムマグネシウムシリケート、三洋化成製） 1.0部をイオン交換水 58.8部に分散させて増粘剤溶液を得る。上記エマルジョン溶液 40部及び増粘剤溶液 60部を混合してフロアブル剤を得る。

製剤例 6

- 化合物1～25の各々5部をカープレックス#80（合成含水酸化珪素微粉末、塩野義製薬登録商標） 3部、PAP（モノイソプロピルホスフェートとジイソプロピルホスフェートとの混合物） 0.3部及びタルク（300メッシュ） 91.7部を加え、ジュースミキサーで攪拌混合し、粉剤を得る。

製剤例 7

- 化合物1～25の各々0.1部をジクロロメタン 10部に溶解し、これを脱臭灯油 89.9部に混合して、油剤を得る。

製剤例 8

- 化合物1～25の各々0.1部及び脱臭灯油 39.9部を混合溶解し、エアゾール容器に充填し、バルブ部分を取付けた後、該バルブ部分を通じて噴射剤（液化石油ガス） 60部を加圧充填して、油性エアゾールを得る。

製剤例 9

- 化合物1～25の各々0.6部、キシレン 5部、脱臭灯油 3.4部及びレオド

ールMO-60（乳化剤、花王株式会社登録商標）1部を混合溶解したものと、水50部とをエアゾール容器に充填し、バルブ部分を通じて噴射剤（液化石油ガス）40部を加圧充填して、水性エアゾールを得る。

5 製剤例10

化合物1～25の各々0.3gをアセトン20mlに溶解し、これと線香用基材（タブ粉：粕粉：木粉＝4：3：3の割合で混合したもの）99.7gとを均一に攪拌混合した後、水100mlを加え、十分練り合わせたものを成型乾燥し、殺虫線香を得る。

10

製剤例11

化合物1～25の各々0.8g及びピペロニルブトキシド0.4gにアセトンを加えて溶解し、全部で10mlとする。この溶液0.5mlを2.5cm×1.5cm、厚さ0.3cmの電気殺虫マット用基材（コットンリントーとパルプの混合物のフィリブルを板状に固めたもの）に均一に含浸させて、電気殺虫マット剤を得る。

15

製剤例12

化合物1～25の各々3部を脱臭灯油97部に溶解して得られる液剤を塩化ビニル製容器に入れ、上部をヒーターで加熱できるようにした吸液芯（無機粉体をバインダーで固め、焼結したもの）を挿入することにより、吸液芯型加熱蒸散装置に用いるパーツを得る。

20

製剤例13

25 化合物1～25の各々100mgを適量のアセトンに溶解し、4.0cm×4.0cm、厚さ1.2cmの多孔セラミック板に含浸させて、加熱燻煙剤を得る。

製剤例14

化合物 1～25 の各々 100 μ g を適量のアセトンに溶解し、2 cm×2 cm、厚さ 0.3 mm の濾紙に均一に塗布した後、アセトンを風乾して、常温揮散剤を得る。

5 製剤例 15

化合物 1～25 の各々 10 部、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートアンモニウム塩 50 部を含むホワイトカーボン 35 部、及び水 55 部を混合し、湿式粉碎法で微粉碎することにより、10%フロアブル剤を得る。

- 10 次に、エステル (IV) が有害生物防除剤の有効成分として有効であることを試験例として示す。

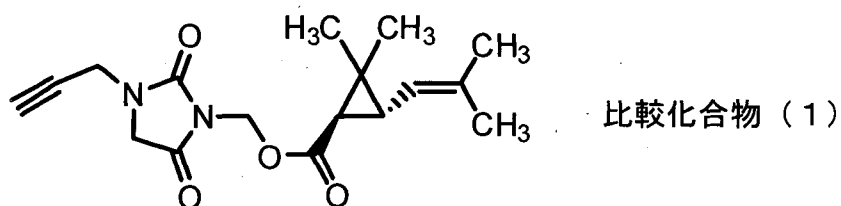
試験例 1

- 15 化合物 1～3、5～9、13、15 及び 19～23 の各々 0.1 部をイソプロピルアルコール 10 部に溶解し、これを脱臭灯油 89.9 部に混合して、0.1% (w/v) 油剤を調製した。

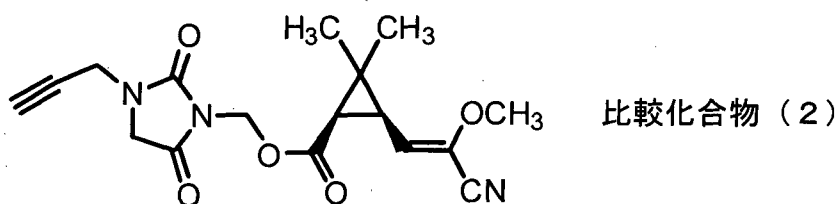
- ワモンゴキブリ 6 頭 (雄雌各 3 頭) を、内壁にバターを塗った試験用コンテナ (直径 12.5 cm、高さ 10 cm、底面 16 メッシュ金網張り) 内に放飼し、該コンテナを試験用チャンバー (底面: 46 cm×46 cm、高さ: 70 cm) の底部に設置した。該コンテナ上面より 60 cm の高さから化合物 1～3、5
20 ～9、13、15 及び 19～23 の油剤の各々 1.5 ml をスプレーガンを用いて噴霧した (噴霧圧力 0.4 kg/cm²)。噴霧から 30 秒後に該コンテナを該試験用チャンバーから取り出し、一定時間後にノックダウンした虫数をカウントし、ノックダウン率を求めた (2 反復平均)。ノックダウン率は下式により計算
25 した。

$$\text{ノックダウン率 (\%)} = (\text{ノックダウン虫数} / \text{供試虫数}) \times 100$$

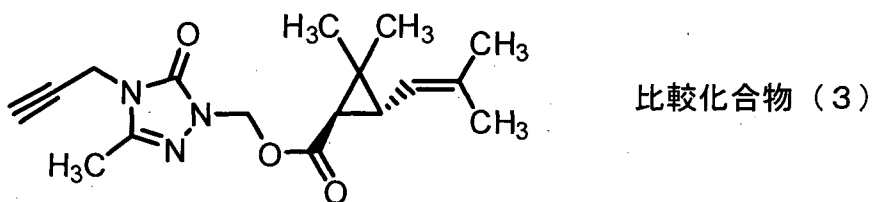
また、比較対照として下記式



で示される 2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル
 = (1R)-トランス-3-(2-メチル-1-プロペニル)-2, 2-ジメチ
 ルシクロプロパンカルボキシレート (Pestiside Science, 10, p. 291(1979) に記
 5 載の化合物。以下、比較化合物 (1) と記す。
 及び下記式



で示される 2, 5-ジオキソ-3-(2-プロピニル)イミダゾリジニルメチル
 10 = (1R)-シス-3-((Z)-2-シアノ-2-メトキシエテニル)-2, 2-
 ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (特開昭60-16962号公報に
 記載の化合物。以下、比較化合物 (2) と記す。
 及び下記式



15 で示される 3-メチル-5-オキソ-4-(2-プロピニル)-4, 5-ジヒド
 ロ-1, 2, 4-トリアゾリルメチル = (1R)-トランス-3-(2-メチル
 -1-プロペニル)-2, 2-ジメチルシクロプロパンカルボキシレート (特開
 昭57-158765号公報に記載の化合物。以下、比較化合物 (3) と記す。
 を用い、同様に試験を行った。

2分後の結果を表1に示す。

[表1]

供試化合物	2分後のノックダウン率 (%)
化合物 1	1 0 0
化合物 2	1 0 0
化合物 3	1 0 0
化合物 5	1 0 0
化合物 6	1 0 0
化合物 7	9 2
化合物 8	8 3
化合物 9	9 2
化合物 1 3	9 2
化合物 1 5	1 0 0
化合物 1 9	1 0 0
化合物 2 0	1 0 0
化合物 2 1	1 0 0
化合物 2 2	1 0 0
化合物 2 3	1 0 0
比較化合物 (1)	5 8
比較化合物 (2)	4 2
比較化合物 (3)	3 3

5 試験例 2

化合物 4、1 0～1 2 及び 1 9～2 3 の各々 0. 1 部をイソプロピルアルコール 1 0 部に溶解し、これを脱臭灯油 8 9. 9 部に混合して、0. 1 % (w/v) 油剤を調製した。

チャバネゴキブリ 1 0 頭 (雄雌各 5 頭) を、内壁にバターを塗った試験用コン

テナー（直径 8.75 cm、高さ 7.5 cm、底面 16 メッシュ金網張り）内に放飼し、該コンテナーを試験用チャンバー（底面：46 cm×46 cm、高さ：70 cm）の底部に設置した。

- 該コンテナー上面より 60 cm の高さから化合物 4、10～12 及び 19～23 の油剤の各々 1.5 ml をスプレーガンを用いて噴霧した（噴霧圧力 0.4 kg/cm²）。噴霧から 30 秒後に該コンテナーを該試験用チャンバーから取り出し、一定時間後にノックダウンした虫数をカウントし、ノックダウン率を求めた（1 反復）。ノックダウン率は下式により計算した。

$$\text{ノックダウン率 (\%)} = (\text{ノックダウン虫数} / \text{供試虫数}) \times 100$$

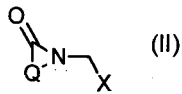
- 10 2 分後の結果を表 2 に示す。

〔表 2〕

供試化合物	2 分後のノックダウン率 (%)
化合物 4	100
化合物 10	100
化合物 11	100
化合物 12	100
化合物 19	100
化合物 20	100
化合物 21	100
化合物 22	100
化合物 23	100

請求の範囲

1. 式 (I I)

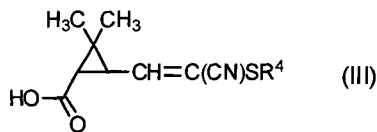


- 5 [式中、Qは $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかを表し（ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN原子との結合位置を表す。）、

- 10 Xはハロゲン原子または $\text{R}^3 \text{SO}_2 \text{O}$ 基を表す（ここで R^3 は、メチル基、フェニル基または4-メチルフェニル基を表す。）。]

で示されるヘテロ環化合物と、

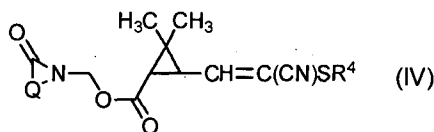
式 (I I I)



- 15 [式中、 R^4 はC1-C5鎖式炭化水素基を表すか、或いは、C1-C5鎖式炭化水素基、C1-C5アルコキシ基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基及びトリフルオロメトキシ基からなる群より選ばれる基で置換されていてもよいフェニル基を表す。]

で示されるカルボン酸とを反応させることを特徴とする

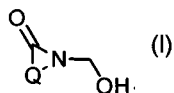
20 式 (I V)



[式中、Qおよび R^4 は前記と同じ意味を表す。]

で示されるエステルの製造法。

2. 式 (I)



- 〔式中、Qは $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または $\text{NR}^1-\text{CR}^2=\text{N}^*$ のいずれかを表す（ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN原子との結合位置を表す。）。〕

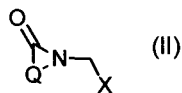
で示されるヘテロ環メタノールを、

- 10 ハロゲン化剤または式 (X)



〔式中、 R^3 はメチル基、フェニル基または4-メチルフェニル基を表す。〕

で示される化合物と反応させることにより得られる式 (I I)



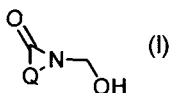
- 15 〔式中、Qは前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子または $\text{R}^3 \text{SO}_2 \text{O}$ 基を表す

（ここで R^3 は前記と同じ意味を表す。）。〕

で示されるヘテロ環化合物を用いる請求項1に記載のエステルの製造法。

- 20 3. ハロゲン化剤として、塩化チオニルを用いて得られる式 (I I) で示されるヘテロ環化合物を用いる請求項2に記載のエステルの製造法。

4. 式 (I)



- 25 〔式中、Qは $\text{NR}^1-\text{CH}_2-\text{C}^*(=\text{O})$ 、 $\text{CR}^1=\text{CR}^2-\text{C}^*(=\text{O})$ または NR^1-

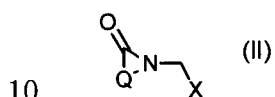
$CR^2=N^*$ のいずれかを表す（ここで、 R^1 はメチル基、メトキシメチル基、2-プロペニル基または2-プロピニル基を表し、 R^2 はメチル基を表すか、或いは、 R^1 と R^2 とが結合してテトラメチレン基を表し、*はカルボニル基に隣接するN原子との結合位置を表す。）。]

- 5 で示されるヘテロ環メタノールを、
ハロゲン化剤または式 (X)



〔式中、 R^3 はメチル基、フェニル基または4-メチルフェニル基を表す。〕

で示される化合物と反応させることを特徴とする式 (I I)



〔式中、Qは前記と同じ意味を表し、Xはハロゲン原子または $R^3 SO_2 O$ 基を表す

(ここで R^3 は前記と同じ意味を表す。)。〕

で示されるヘテロ環化合物の製造法。

15

5. 式 (I) で示されるヘテロ環メタノールを、ハロゲン化剤と反応させることを特徴とする請求項4に記載のヘテロ環化合物の製造法。

6. ハロゲン化剤が塩化チオニルである請求項4または5に記載のヘテロ環
20 化合物の製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D233/74(2006.01) i, C07D207/452(2006.01) i, C07D209/49(2006.01) i,
C07D249/12(2006.01) i, A01N53/04(2006.01) n, A01P7/04(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D233/74, C07D207/452, C07D209/49, C07D249/12, A01N53/04, A01P7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 57-158765 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 1982 (30.09.1982), claims; example of synthesis experiment 4; page 10, lower left column, lines 6 to 19 (Family: none)	1-3
A	JP 54-109950 A (FMC Corp.), 29 August 1979 (29.08.1979), claims; examples & US 4200644 A & EP 3420 A1 & BR 7900461 A & CA 1265524 A	1-3
A	JP 54-12348 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 January 1979 (30.01.1979), claims; examples (Family: none)	1-3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2012 (19.11.12)

Date of mailing of the international search report
04 December, 2012 (04.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071748

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-16962 A (Roussel Uclaf), 28 January 1985 (28.01.1985), claims; page 15, example 17 & US 4602038 A & EP 132168 A1 & DE 3464241 D & FR 2547580 A1 & CA 1240331 A	1-3
A	US 4176189 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 27 November 1979 (27.11.1979), claims; column 2, line 1 to column 3, line 47; column 4, method D; synthesis example 4 & JP 54-9269 A & GB 1581124 A & DE 2826864 A & FR 2415105 A	1-3
A	US 4053625 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 October 1977 (11.10.1977), claims; column 4, Method D, E; columns 5 to 6, Ex.4, 6 & JP 51-67727 A & GB 1471120 A & DE 2554634 A & FR 2293428 A	1-3
A	JP 51-11171 B2 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 April 1976 (09.04.1976), claims; column 8, lines 28 to 37; column 73, line 1 to column 74, line 14; example no. 14 (Family: none)	1-3
P, A	JP 2011-195576 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), claims; examples & WO 2011/105525 A2 & WO 2011/105523 A2 & AR 80191 A & AU 2011221147 A & AU 2011221145 A & TW 201138634 A	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071748

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claim 4 is a compound represented by formula (II).

The common technical feature, however, cannot be considered as a special technical feature since it does not make a contribution over the prior art in view of the disclosure of document 1 (specifically, see synthesis example 4).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, the following two invention groups are involved in claims. (Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-3

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/071748

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention group 1) the inventions of claims 1-3: a method for producing an ester represented by formula (IV).

(Invention group 2) the inventions of claims 4-6: a method for producing a heterocyclic compound represented by formula (II).

Document 1: JP 57-158765 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 30 September 1982 (30.09.1982), synthesis example 4 (Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D233/74(2006.01)i, C07D207/452(2006.01)i, C07D209/49(2006.01)i, C07D249/12(2006.01)i, A01N53/04(2006.01)n, A01P7/04(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C07D233/74, C07D207/452, C07D209/49, C07D249/12, A01N53/04, A01P7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus(STN) , REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 57-158765 A（住友化学工業株式会社）1982.09.30, 特許請求の範囲, 合成実験例4, 10頁左下欄6～19行（ファミリーなし）	1 - 3
A	JP 54-109950 A（エフ・エム・シー・コーポレイション）1979.08.29, 特許請求の範囲, 実施例 & US 4200644 A & EP 3420 A1 & BR 7900461 A & CA 1265524 A	1 - 3
A	JP 54-12348 A（住友化学工業株式会社）1979.01.30, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1 - 3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 浩子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 1 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 60-16962 A (ルセルーユクラブ) 1985.01.28, 特許請求の範囲, 15 頁の例 17 & US 4602038 A & EP 132168 A1 & DE 3464241 D & FR 2547580 A1 & CA 1240331 A	1 - 3
A	US 4176189 A (Sumitomo Chemical Company, Limited) 1979.11.27, 特許請求の範囲, 2 欄 1 行 ~ 3 欄 4 7 行, 4 欄の方法 D, 合成例 4 & JP 54-9269 A & GB 1581124 A & DE 2826864 A & FR 2415105 A	1 - 3
A	US 4053625 A (Sumitomo Chemical Company, Limited) 1977.10.11, 特許請求の範囲, 4 欄 Method D, E, 5 - 6 欄の Ex. 4, 6 & JP 51-67727 A & GB 1471120 A & DE 2554634 A & FR 2293428 A	1 - 3
A	JP 51-11171 B2 (住友化学工業株式会社) 1976.04.09, 特許請求の範囲, 8 欄 2 8 ~ 3 7 行, 7 3 欄 1 行 ~ 7 4 欄 1 4 行, 実施例番号 14 (ファミリーなし)	1 - 3
P, A	JP 2011-195576 A (住友化学株式会社) 2011.10.06, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2011/105525 A2 & WO 2011/105523 A2 & AR 80191 A & AU 2011221147 A & AU 2011221145 A & TW 201138634 A	1 - 3

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と請求項4に係る発明は、式(II)で示される化合物という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1（特に、合成実験例4参照）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。そして、請求の範囲には以下に示す2の発明群が含まれる。

（発明1）請求項1－3に係る発明：式(IV)で示されるエステル製造法。

（発明2）請求項4－6に係る発明：式(II)で示されるヘテロ環化合物の製造法。

文献1：JP 57-158765 A(住友化学工業株式会社)1982.09.30, 合成実験例4（ファミリーなし）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項1－3

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。